



Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

Diplomová práce

**Vysokovýkonová pulzní reaktivní magnetronová depozice
termochromických vrstev VO₂ a jejich charakterizace**

Tomáš Kubásek

Plzeň 2018

Prohlášení

Předkládám k posouzení diplomovou práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod odborným dohledem Ing. Davida Kolenatého za použití literatury, jejíž seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 13. 7. 2018

.....

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc., konzultantovi Ing. Davidu Kolenatému a Ing. Michalu Procházkovi za jejich vlídný přístup, nesmírnou trpělivost a cenné rady. Díky patří také všem zaměstnancům katedry fyziky za umožnění absolvování studia. Dále bych rád poděkoval své rodině a blízkým přátelům za psychickou a emocionální podporu při studiu.

Obsah

1	Úvod	6
2	Současný stav problematiky.....	7
2.1	Materiály na bázi VO ₂	7
2.1.1	Motivace.....	7
2.1.2	Termochromické materiály	9
2.1.3	Struktura VO ₂	9
2.1.4	Problematika vytváření tenkých vrstev VO ₂	11
2.1.4.1	Příprava termochromického VO ₂	11
2.1.4.2	Teplota přechodu	12
2.1.4.3	Optické vlastnosti	15
2.2	Metody depozice.....	20
2.2.1	Diodové naprašování.....	21
2.2.2	Magnetronové naprašování	22
2.2.3	Reaktivní depozice	23
2.2.3.1	Hysterezní jev.....	23
2.2.3.2	Efekt mizení anody.....	24
2.2.3.3	Vznik mikrooblouků.....	26
2.2.4	Pulzní magnetronové naprašování.....	27
2.2.5	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS)	28
2.2.5.1	Samorozprašování	30
2.2.5.2	Výhody a nevýhody HiPIMS	32
2.2.5.3	DOMS	33
2.2.6	Depozice tenkých vrstev VO ₂ pomocí HiPIMS	35
3	Cíle diplomové práce	36
4	Experimentální zařízení	37
4.1	Depoziční aparatura.....	37
4.1.1	Zdroj napětí	37

4.1.2	Vakuová aparatura.....	38
4.1.3	Řídicí systém.....	39
4.1.4	Terč a substrát	40
4.2	Analýza vrstev	40
4.2.1	Tloušťka	40
4.2.2	Fázové složení	41
4.2.3	Optické vlastnosti	42
4.2.4	Elektrické vlastnosti	43
5	Výsledky.....	44
5.1	Depoziční parametry a výbojová charakteristika.....	44
5.2	Fázové složení	47
5.3	Optické vlastnosti	49
5.4	Elektrické vlastnosti	51
6	Závěr	53
7	Seznam použité literatury	55

1 Úvod

Již od počátku 20. století se vědci zabývají studii tzv. „chytrých materiálů“ (smart materials). Tyto materiály jsou unikátní tím, že dokáží výrazně změnit některé své vlastnosti v reakci na vnější stimul, např. mechanické napětí, elektrické nebo magnetické pole, teplotu či světlo. Mezi nejznámější a nejrozšířenější patří bezpochyby piezoelektrické materiály, které dokáží vytvořit elektrické napětí v důsledku mechanické deformace. V polovině minulého století začaly být zkoumány slitiny s tvarovou pamětí. Tyto materiály si „pamatují“ svůj původní tvar a po zdeformování a následném zahřátí nad přechodovou teplotu se navrátí do tohoto výchozího tvaru. Nesmírně zajímavou vlastností je tzv. chromismus. Chytré materiály s touto vlastností dokáží v závislosti na vnějších podmínkách měnit své optické vlastnosti („barvu“). Nejčastějšími typy jsou fotochromismus (světlo), termochromismus (teplota) či elektrochromismus (elektrické napětí).

Tato diplomová práce se zabývá jedním konkrétním „chytrým materiálem“ a to termochromickým oxidem vanadičitým - VO_2 . Tenké vrstvy na bázi tohoto materiálu jsou v současnosti vytvářeny a zkoumány na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd ZČU. V této práci bude zkoumána problematika týkající se těchto vrstev z hlediska jejich komplikované přípravy, podstaty jejich termochromických vlastností a jejich potenciálního využití pro tzv. „chytrá okna“.

Zároveň zde bude podrobně popsána metoda jejich přípravy pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (dále HiPIMS), resp. jeho modifikovanou formou DOMS (Deep Oscillation Magnetron Sputtering), která umožňuje naprašování vysoce kvalitních kompozitních vrstev ve vysoce ionizovaném plazmatu takřka bez vzniku mikrooblouků na terči.

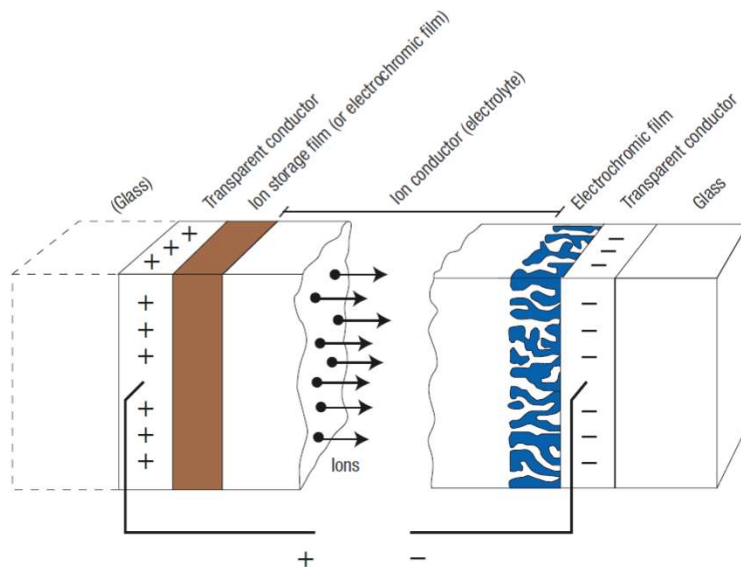
2 Současný stav problematiky

2.1 Materiály na bázi VO₂

2.1.1 Motivace

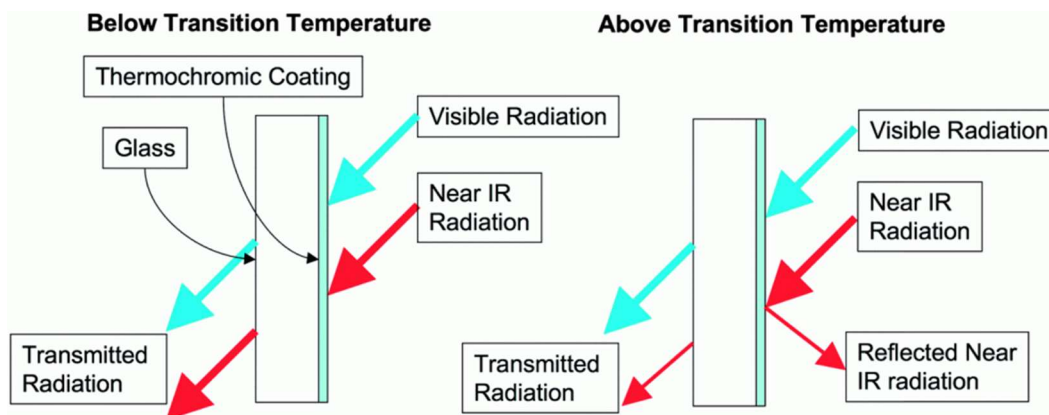
Jedním z největších a nejkontroverznějších problémů současnosti je globální oteplování. Je všeobecně nezpochybnované, že jednou z hlavních příčin této změny klimatu je nárůst obsahu oxidu uhličitého v atmosféře. Od roku 1950 vzrostla koncentrace CO₂ o více než 30 % [1]. Tento nárůst je zapříčiněn zvýšenou výrobou energie z neobnovitelných zdrojů, konkrétně spalováním uhlí, ropy a zemního plynu. V současné době pochází až 85 % celosvětově spotřebované energie právě z fosilních paliv [2]. Podle průzkumů je 30–40 % této energie spotřebováno v budovách (osvětlení, topení, klimatizace, apod.). Okna budov často propouští nadměrné množství tepelné energie na obě strany, což pak musí být vyrovnáno topením nebo chlazením, z čehož obojí vyžaduje značnou spotřebu energie. Významným energeticky výhodným prvkem by byla okna, která by dokázala vratně měnit svou propustnost sluneční energie. Jako jedno možné řešení se nabízejí tzv. chromogenické materiály jejichž charakteristikou je schopnost vratně měnit své optické vlastnosti v reakci na vnější stimul.

Existuje mnoho druhů chromogenických materiálů, největší potenciál pro využití k fenestraci mají materiály fotochromické, termochromické, elektrochromické a gasochromické, jejichž propustnost závisí, v tomto pořadí, na intenzitě dopadajícího světla, teplotě, přiloženém elektrickém napětí a vystavení redukčním a oxidačním plynům. Elektrochromické materiály se zdají být nejefektivnější, co se týče úspory energie [3], výroba „chytrých“ oken na jejich bázi je ale poněkud komplikovaná, typické elektrochromické povlaky se totiž skládají z pěti vrstev (obr. 1).



Obr. 1 – Základní schéma elektrochromického zařízení. Převzato z [4].

Termochromické povlaky, jimiž se tato práce zabývá, neposkytují takovou úsporu energie, jako elektrochromické. Vítězí však v jednoduchosti přípravy, pro jejich funkci stačí pouze jedna vrstva. Princip funkce „smart windows“ na bázi těchto materiálů je na obr. 2. V základním stavu by okno propouštělo viditelné i infračervené záření. Při zahřátí nad určitou teplotu by tenká vrstva nanesená na okně přestala propouštět infračervené záření a teplota v místnost by tak byla udržována na konstantní hodnotě.



Obr. 2 – Princip funkce „chytrých“ oken s vrstvou termochromického materiálu. Převzato z [5].

2.1.2 Termochromické materiály

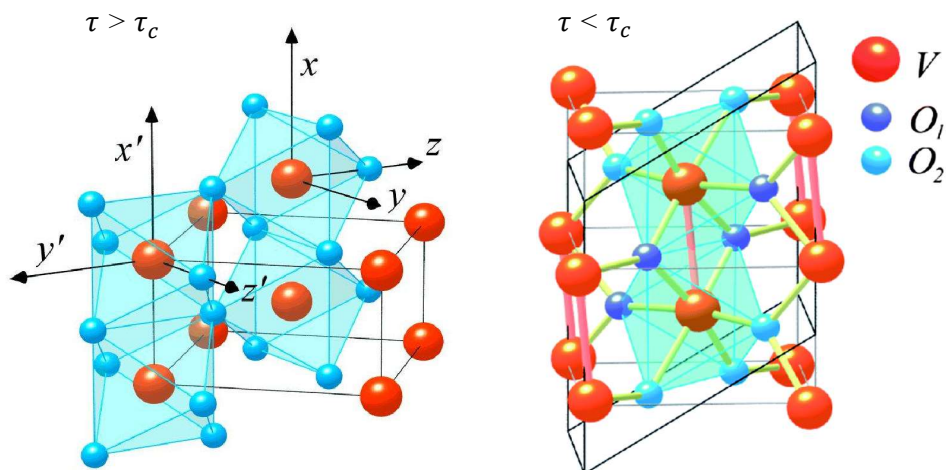
Jak již bylo naznačeno výše, termochromismus (z řeckého *thermós* – teplý a *chrôma* – barva) je schopnost materiálu změnit optické vlastnosti, často vratně, v závislosti na teplotě. U těchto materiálů dochází při dosažení určité teploty nebo v určitém rozmezí teplot ke změně transmitance, tj. propustnosti určitých vlnových délek elektromagnetického záření. U mnoha materiálů dochází k termochromickému efektu typicky v širokém rozsahu teplot, kde je možné sledovat postupnou změnu zbarvení, tzv. spojitý termochromismus (např. teploměry z tekutých krystalů).

Z hlediska praktických aplikací zmíněných v této práci jsou však mnohem atraktivnější materiály, u kterých je tento efekt spojený se změnou fázové struktury a dochází k němu skokově při tzv. přechodové teplotě charakteristické pro daný materiál. Tento nespojitý termochromismus lze sledovat u některých oxidů přechodových kovů, jako jsou Ti_2O_3 , Fe_3O_4 či některé oxidy vanadu. Tyto materiály jsou charakterizovány vratným přechodem polovodič-kov, ke kterému dochází při překročení přechodové teploty [6,7]. Z těchto materiálů je v současnosti nejvíce zkoumaný oxid vanadičitý – VO_2 .

2.1.3 Struktura VO_2

Jednou z hlavních předností oxidu vanadičitého je jeho relativně nízká přechodová teplota, která se pohybuje okolo 68°C . Pod touto teplotou se VO_2 chová jako polovodič a krystalizuje v monoklinické krystalické soustavě. Při zahřátí dochází k přeměně krystalické struktury na tetragonální, podobnou rutilu, a materiál vykazuje vlastnosti kovu. Tento přechod je plně reverzibilní [8]. Na obr. 3 je znázorněna krystalická struktura obou fází.

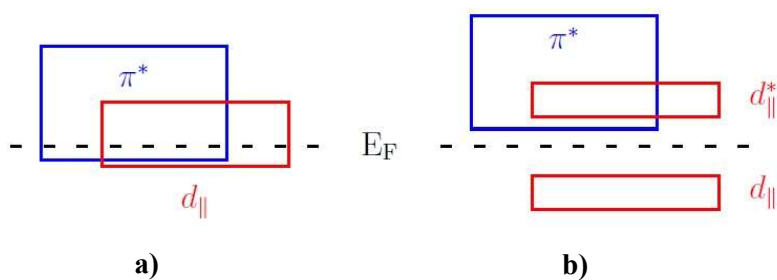
Ve vysokoteplotní kovové fázi jsou atomy vanadu rozmístěny v ekvidistantních polohách, tvoří tak prostorově centrovanou tetragonální mřížku a každý z nich je obklopen šesti atomy kyslíku uspořádanými ve vrcholech osmistěnnů se sdílenými hranami. Nízkoteplotní polovodičová fáze zaujímá strukturu monoklinickou, která je vytvořena zvětšením a zkřivením tetragonální struktury. V této mřížce mají páry iontů vanadu $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ střídavé délky vazeb $0,265\text{ nm}$ a $0,312\text{ nm}$. Při přechodu do vysokoteplotní fáze jsou vanadové atomy v rovinách s indexy (100) posunuty ve směru paralelním se směrem (001). To má za následek roztržení párů $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ a vytvoření tetragonální struktury, která má metalický charakter [5].



Obr. 3 – Tetragonální struktura kovového VO₂ (vlevo) a monoklinická struktura polovodičového VO₂ (vpravo). τ_c je teplota přechodu. Převzato z [9].

Přechod polovodič-kov u VO₂ byl rozsáhle teoreticky i experimentálně zkoumán, jeho pravá podstata však doposud není zcela jasná. Podle některých experimentálních studií [10,11] se VO₂ chová podobně jako tzv. Mottův izolátor. Jedná se o druh materiálů, které by podle konvenční pásové teorie měly být elektrickými vodiči, ale v důsledku vzájemné interakce mezi elektrony jsou izolanty. Při zahřátí pak mohou elektrony poháněny tepelnou excitací překonat potenciálovou bariéru [8].

Goodenough [12] (1971) předložil jiné vysvětlení založené na molekulárních orbitalech a pásové struktuře. Na obr. 4 je možné vidět rozdělení $d_{||}$ pásu v monoklinické fázi, což je důsledkem překrytí atomových orbitalů u párů V-V. Tento jev se nevyskytuje u tetragonální struktury, neboť jsou tyto páry rozděleny během fázového přechodu. Rovněž je zde vidět posunutí orbitalu π^* do oblasti vyšších energií v důsledku antiferoelektrického posunutí vanadových atomů. Výsledkem je vytvoření zakázaného pásu. Goodenough dále určil, že přechodová teplota není řízena tepelnou excitací elektronů, ale entropií vibračních stavů krystalické mřížky [6,9].



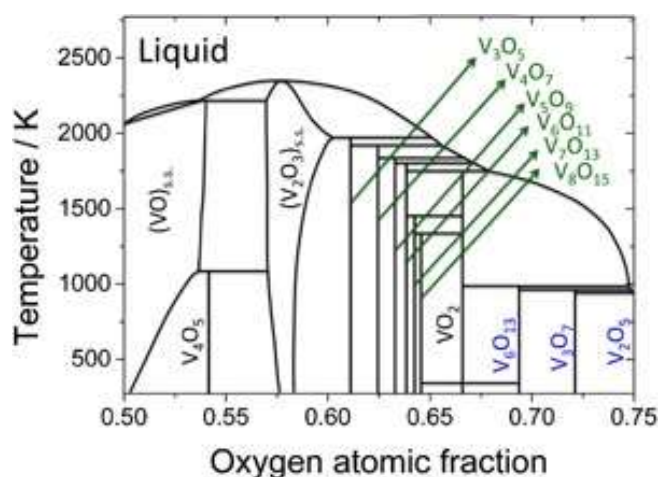
Obr. 4 – Diagram pásové struktury VO₂ v tetragonální (a) a monoklinické fázi (b). Převzato z [9].

2.1.4 Problematika vytváření tenkých vrstev VO₂

V nejrozvinutějších zemích světa byly plazmové technologie nanášení tenkých vrstev na velké plochy zcela ovládnuty. V současnosti je za pomoci magnetronového naprašování možné vytvořit tenké vrstvy s extrémně uniformní tloušťkou ($\Delta d < 2\%$) na relativně velkých skleněných substrátech (3×6 m) [13]. Technologie přípravy vrstev na bázi VO₂ je však stále plná nedostatků, které brání efektivní průmyslové aplikaci těchto materiálů.

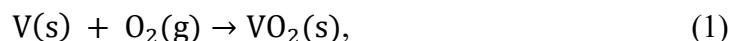
2.1.4.1 Příprava termochromického VO₂

Technologie pro vytváření tenkých vrstev a nanočástic VO₂ jsou v současnosti rychle zdokonalovány. Vanad má ke kyslíku velmi vysokou afinitu a dokáže s ním vytvořit až 20 různých oxidů. Na obr. 5 je část binárního rovnovážného diagramu V–O. Problém syntézy VO₂ však nespočívá pouze ve vytvoření více těchto oxidů najednou, ale také v existenci polymorfních struktur oxidu vanadičitého. V předchozích studiích bylo zjištěno více než deset různých krystalických fází VO₂, avšak pouze dvě výše zmíněné fáze podléhají plně vratnému přechodu polovodič-kov při překročení kritické teploty. Proto není jednoduché připravit čisté vrstvy VO₂ [8,1].



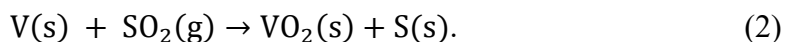
Obr. 5 – Binární rovnovážný diagram VO-VO_{2.5}. Převzato z [1].

Čistý vanad v pevné fázi reaguje s plynným kyslíkem podle následující reakce:



kteřá je základem pro řadu fyzikálních depozic z plynné fáze (PVD) jako je napařování či napařování. Tyto depozice probíhají v atmosféře s možností regulování parciálního tlaku kyslíku a často za vysokých teplot (až 450 °C). Za těchto podmínek podléhá vanad prudké oxidaci a přechází z tetragonálního VO₂ na V₆O₁₃, V₃O₇ a nakonec dospěje do termodynamicky stabilního V₂O₅ [1].

Jedno z možných řešení je použití oxidačního činidla jako alternativy ke kyslíku v reakci (1). Jedním z možných kandidátů je SO₂ použitý v práci [14]. Vrstvy VO₂ zde byly vytvořeny ve dvou krocích. Na skleněné substráty byly magnetronovým napařováním nejprve nanášeny tenké vrstvy čistého vanadu. Ve druhém kroku byl substrát přemístěn do pece, kde byl vystaven proudu SO₂ a při teplotě 600–650 °C proběhla následující reakce:



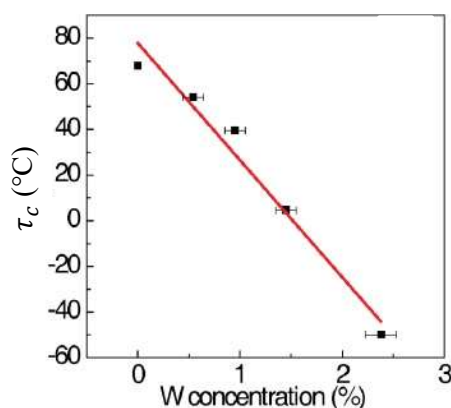
Tenké vrstvy VO₂ připravené tímto způsobem vykazují dobré termochromické vlastnosti. Nevýhodou této metody je vysoká pracovní teplota (vyšší než pro napařování), ta by mohla být snížena použitím vhodného katalyzátoru.

2.1.4.2 Teplota přechodu

Přechodová teplota τ_c oxidu vanadičitého se pohybuje okolo 68 °C [15] jak v objemové formě, tak i ve formě tenkých vrstev připravených různými metodami. Ačkoliv je tato teplota relativně nízká vzhledem k jiným termochromickým materiálům, pro využití na energeticky úsporné povlaky oken je třeba ji podstatně snížit, pokud možno na teplotu blízkou pokojové teplotě (20–30 °C).

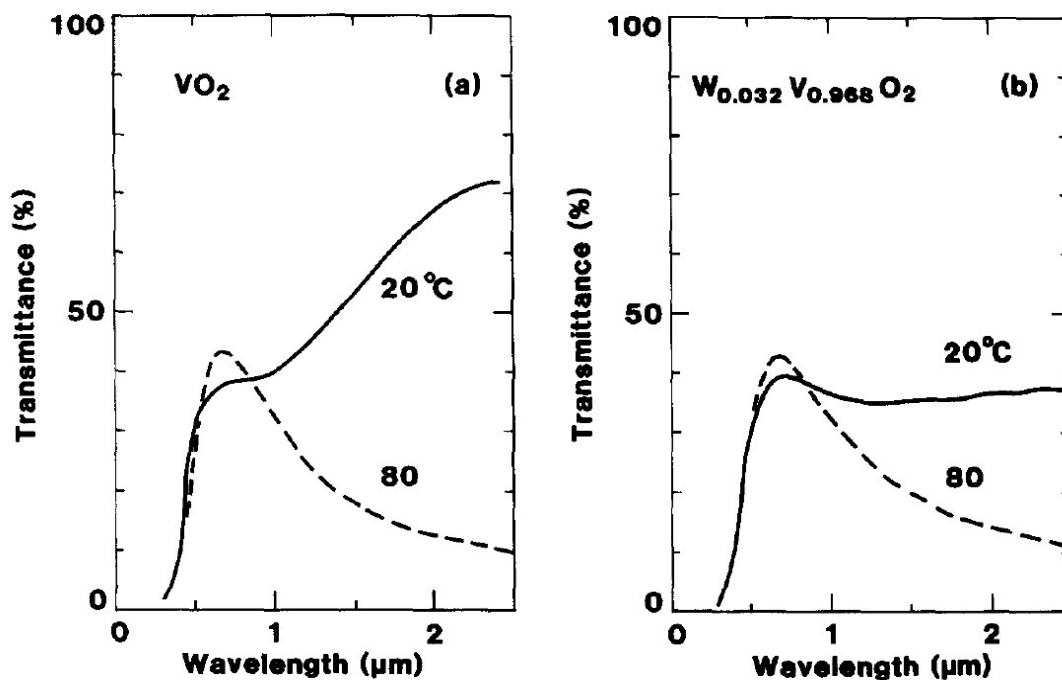
Bylo zjištěno, že dopováním ionty s nízkým valenčním číslem (Ti²⁺, Ga³⁺ a Cr³⁺), dojde ke zvýšení teploty přechodu. Naopak dopováním kationty s vysokou valencí, jako jsou např. Nb⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺ a Ta⁵⁺ je možné snížit τ_c . Wolfram je v současnosti považován za nejefektivnější prvek pro tento účel. Jeho vliv na krystalickou strukturu VO₂ byl experimentálně studován v práci [16]. Bylo zjištěno, že se vzrůstajícím obsahem wolframu lokální struktura kolem atomů vanadu postupně přechází do

tetragonální fáze. Detailní informace o struktuře byly získány pomocí rentgenové absorpční spektroskopie. Při koncentraci W 0,54 at. % byla struktura VO₂ stále monoklinická, při zvýšení na 0,95 at. % byla původní struktura za pokojové teploty značně posunuta směrem k tetragonální struktuře a při dalším zvýšení nad koncentrace již zcela odpovídala tetragonální fázi VO₂. Strukturální přechod z monoklinické do tetragonální fáze se vzrůstajícím obsahem W odpovídá snížení přechodové teploty τ_c (obr. 6).



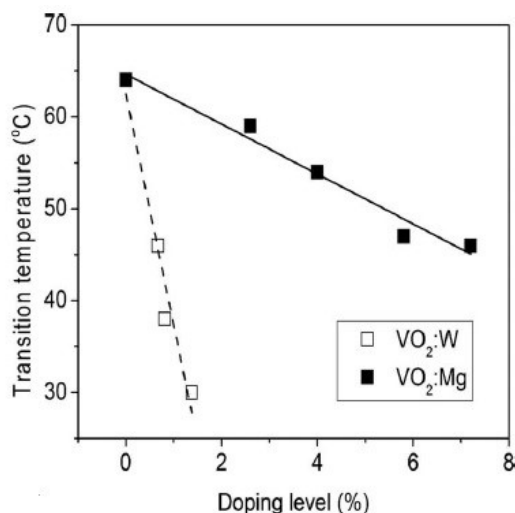
Obr. 6 – Závislost přechodové teploty τ_c na koncentraci atomů wolframu. Převzato z [16].

Tenké vrstvy VO₂ vykazují stejné chování. Na účinek wolframu se také zaměřili např. Cho et al. [17], kteří ve své práci zkoumali vlastnosti tenkých vrstev VO₂ připravených metodou sol-gel. Prášková směs V₂O₅ a WO₃ byla roztavena v peci při teplotách 800–900 °C a posléze přelita do destilované vody. Takto vzniklá koloidní směs byla nejprve filtrována za účelem odstranění velkých precipitátů a poté z ní byla technologií „spin coating“ vytvořena tenká vrstva V₂O₅. Tepelným zpracováním v atmosféře s redukčním činidlem byla získána vrstva VO₂ s nízkým obsahem wolframu. Míra poklesu přechodové teploty R byla 15,5 °K/mol. Očekává se, že τ_c je možné snížit na pokojovou teplotu (25 °C) použitím 2,7 mol% WO₃.



Obr. 7 – Transmittance elektromagnetického záření pro čisté VO₂ (a) a VO₂ dopované W (b).
Převzato z [18].

Sobhan et al. [18] použili ve své práci k přípravě tenkých vrstev metodu reaktivního DC magnetronového naprašování. Depozice byla prováděna ve směsi Ar a O₂ ze dvou stejně velkých terčů (V a W) současně. Výsledkem byly termochromické vrstvy o složení W_{0,032}V_{0,968}O₂ s teplotou přechodu $\tau_c \sim 30$ °C. Dopované vrstvy však vykazovaly drasticky sníženou propustnost infračerveného záření v nízkoteplotní fázi (obr 7). Mlyuka et al. [19] vytvořili v rámci své práce tenké vrstvy dopované wolframem a hořčíkem stejnou metodou jako v práci [18], kromě wolframového terče byl použit stejně velký terč z hořčíku.



Obr. 8 – Závislost teploty přechodu τ_c tenkých vrstev na atomovém podílu W a Mg. Převzato z [19].

Na obr. 8 je vidět závislost přechodové teploty τ_c tenkých vrstev na podílu dopantu. Se vzrůstajícím obsahem obou prvků teplota přechodu lineárně klesá, v případě wolframu však mnohem rychleji. Hodnota R pro Mg je ~ 3 K/at. % a pro W $R \sim 25$ K/at. %. Za zmínku také stojí, že ačkoliv Mg není tak efektivní jako W na snížení τ_c , jeho dopováním byla příznivě ovlivněna hodnota T_{lum} (viz níže).

Dalšími významnými faktory jsou teplota substrátu τ_s během depozice a teplota žíhání prováděného po depozici τ_a . Sobhan et al. [18] použili teplotu substrátu $\tau_s = 400$ °C a výsledkem byla hodnota $R = 8$ K/at. %, zatímco v práci [19], za použití stejné aparatury, byla $\tau_s = 450$ °C a míra poklesu τ_c měla výše zmíněnou hodnotu $R \sim 25$ K/at. %. Burkhardt et al. [20] připravili metodou reaktivního RF naprašování několik vrstev $W_xV_{1-x}O_2$ při teplotě substrátu 600 K (~ 330 °C) a 800 K (~ 530 °C). Hodnoty R pro tyto teploty nabývaly ~ 16 K/at. % a ~ 21 K/at. % v tomto pořadí. Na téma závislost přechodové teploty vrstev VO_2 dopovaných wolframem na τ_s , popřípadě τ_a , bylo provedeno velké množství studií za použití různých metod depozice. Jejich výsledky jsou shrnuty v práci [21]. Z dat zde uvedených je patrné, že pro vytvoření tenkých vrstev s přijatelnou teplotou přechodu τ_c bez podstatného zhoršení optických vlastností je za potřeby teplot τ_s a τ_a v rozmezí 400–500 °C. Tyto teploty představují problém z hlediska energetické náročnosti pro průmyslovou výrobu termochromických oken. Zároveň znemožňují využití jiných substrátových materiálů namísto skla, kupříkladu flexibilních polymerů jako je Kapton.

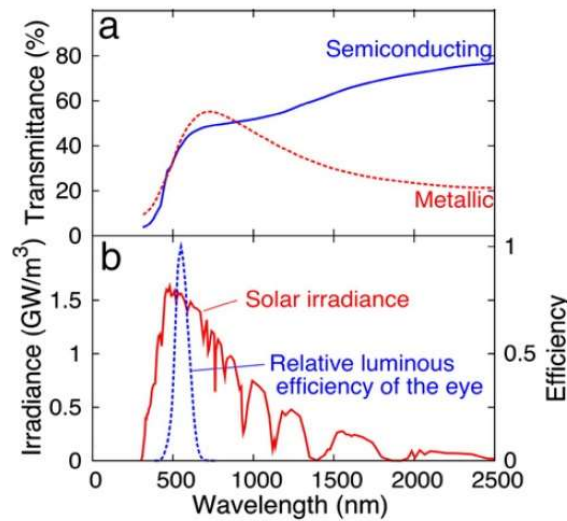
2.1.4.3 Optické vlastnosti

Na obr. 9b je červenou křivkou zobrazena intenzita slunečního záření $\varphi_{sol}(\lambda)$ a modrou křivkou je vyznačena spektrální citlivost průměrného lidského oka $\varphi_{lum}(\lambda)$. Integrované hodnoty transmittance pro viditelné spektrum $T_{lum}(\tau)$ a spektrum slunečního záření $T_{sol}(\tau)$ mohou být vypočteny podle rovnice

$$T_{lum(sol)}(\tau) = \frac{\int \varphi_{lum(sol)}(\lambda)T(\lambda, \tau)d\lambda}{\int \varphi_{lum(sol)}(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

kde $T(\lambda, \tau)$ teplotně závislá spektrální transmittance. Z obr. 8a je vidět, že transmittance v oblasti viditelného světla T_{lum} je takřka nezávislá na teplotě. Změna transmittance je tedy definována jako

$$\Delta T_{sol} \equiv T_{sol}(\tau < \tau_c) - T_{sol}(\tau > \tau_c). \quad (3)$$



Obr. 9 – (a) Typické hodnoty transmittance tenké vrstvy VO₂, (b) intenzity slunečního záření (červeně) a citlivosti lidského oka (modře) v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření. Převzato z [21].

V literatuře je často namísto integrální transmittance uváděna pouze spektrální transmittance pro určitou vlnovou délku λ infračerveného záření, často 2500 nm, značena jako ΔT_λ . Analogicky platí:

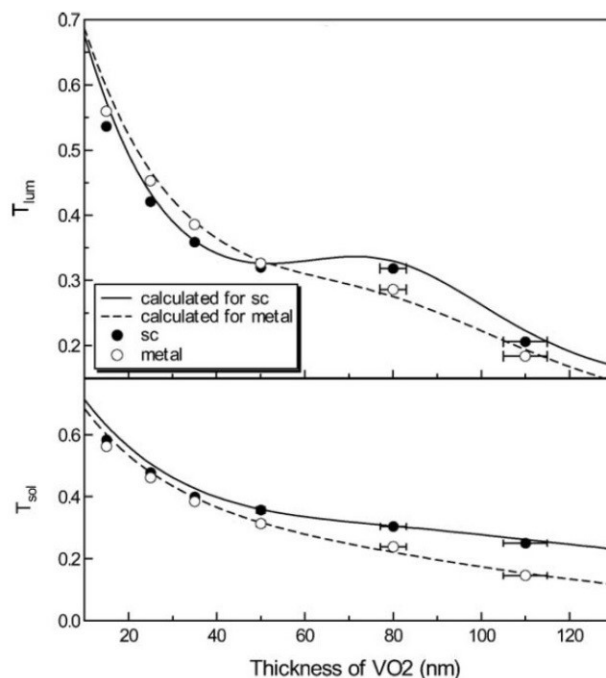
$$\Delta T_\lambda \equiv T_\lambda(\tau < \tau_c) - T_\lambda(\tau > \tau_c). \quad (3)$$

Z hlediska optických vlastností mají vrstvy VO₂ dva zásadní nedostatky, které těžce omezují jejich použitelnost pro energeticky úsporná okna:

- i) změna transmittance slunečního záření ΔT_{sol} zpravidla nepřekračuje 10 %
- ii) propustnost viditelného světla T_{lum} je rovněž nízká, typicky ~40 %

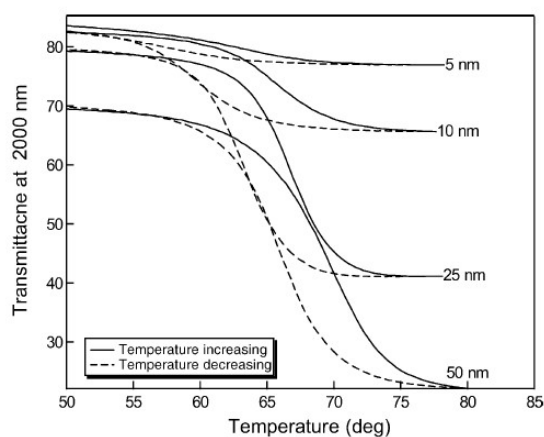
Obě tyto vlastnosti závisí mimo jiné na mikrostruktuře a tloušťce vrstvy. Závislost vlastností tenkých vrstev na jejich tloušťce zkoumali Xu et al. [22]. V rámci této studie bylo pomocí RF reaktivního magnetronového naprašování vytvořeno několik vrstev VO₂ na substrátech z Al₂O₃. Jejich tloušťka se pohybovala v rozmezí 3–150 nm. Na obr. 10 je závislost T_{lum} a T_{sol} na tloušťce vrstvy pro několik vzorků. Je zde vidět, že

s rostoucí tloušťkou klesají obě hodnoty, hodnota ΔT_{sol} se naopak zvyšuje. Zároveň si můžeme povšimnout, že hodnota T_{lum} je pro vrstvy s tloušťkou menší než 50 nm vyšší v kovové fázi a pro tlustší vrstvy je naopak vyšší ve fázi polovodičové.



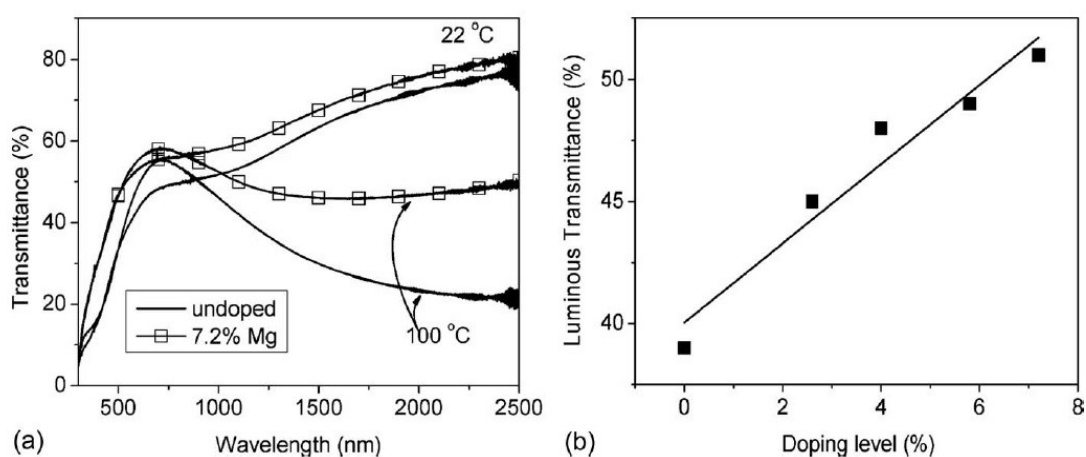
Obr. 10 – Závislost integrálních hodnot propustností T_{lum} a T_{sol} na tloušťce vrstvy VO_2 .
Převzato z [22].

Na obr. 11 jsou hysterezní křivky závislosti transmittance T_{2000} na teplotě pro různé tloušťky vrstvy. V souladu s obr. 10 je zde vidět, že s rostoucí tloušťkou klesá transmittance pro vlnovou délku 2000 nm, hodnota ΔT_{2000} však roste.



Obr. 11 – Hysterezní smyčky transmittance T_{2000} v závislosti na teplotě pro čtyři různé tlusté vrstvy. Převzato z [22].

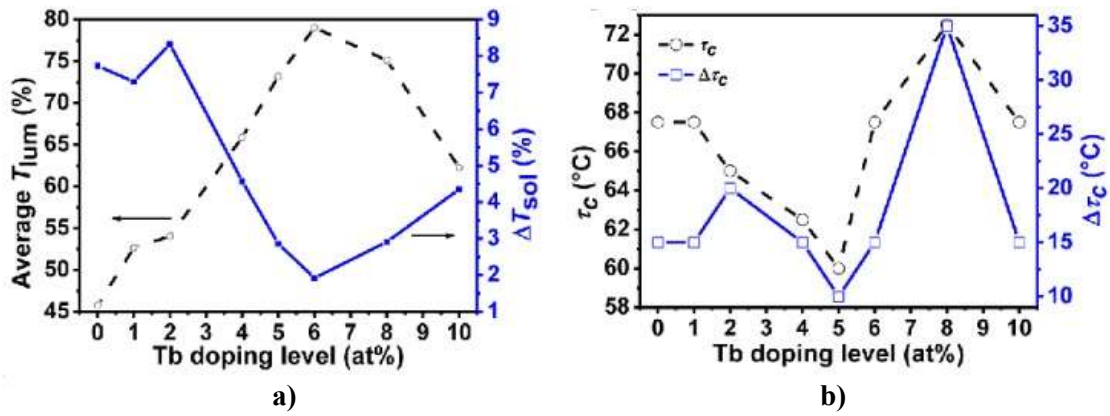
Obdobně jako teplota přechodu se i optické vlastnosti tenkých vrstev dají ovlivnit dopováním různými prvky. Jak již bylo zmíněno výše, v práci [19] použití hořčíku mělo příznivý účinek nejen na přechodovou teplotu, ale i na optické vlastnosti, zejména T_{lum} . Na obr. 12b je vidět nárůst této hodnoty se vzrůstajícím obsahem hořčíku ve vrstvě. Transmittance pro vlnové délky 300–2500 nm je na obr. 12a. Zde můžeme vidět také nárůst propustnosti v infračerveném spektru pro vysokoteplotní fázi, což je samo o sobě nežádoucí. Bylo zjištěno, že přidáním 7,2 at. % Mg dojde ke zvýšení T_{lum} o $\sim 12\%$ pro $\tau < \tau_c$ a $\sim 9\%$ pro $\tau > \tau_c$. Hodnota T_{sol} byla zvýšena o $\sim 9\%$ pro obě dvě fáze, hodnota ΔT_{sol} se tedy nezměnila.



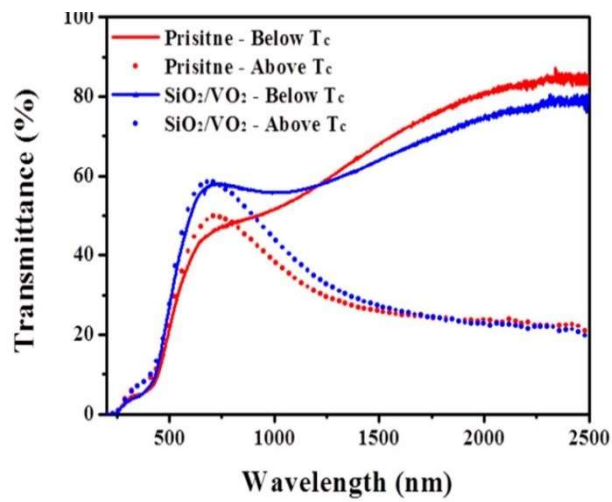
Obr. 12 – Závislost transmittancí čisté a dopované vrstvy v obou fázích na vlnové délce dopadajícího záření (a). Závislost T_{lum} (pro 385–760 nm) na obsahu Mg. Převzato z [19].

Wang et al. [23] použili ve své práci jako dopovací prvek terbium (Tb^{3+}), který, jak bylo zjištěno, má podobný účinek na vlastnosti VO_2 jako hořčík. Na obr. 13a je vidět, že hodnota T_{lum} roste se zvyšujícím se obsahem terbia a dosahuje maximální hodnoty 79,4 % při 6 at. % Tb. Pro koncentraci Tb vyšší než 2 at. % však zároveň klesá ΔT_{sol} . Přechodová teplota τ_c byla snížena o $\sim 8\text{ °C}$ při obsahu Tb 5 at. % (obr 13b).

Zlepšení optických vlastností vrstev VO_2 dosáhli Yu et al. [24] použitím pasivační vrstvy SiO_2 . Navzdory větší tloušťce (160 nm) vykazovaly tyto vrstvy vyšší propustnost v oblasti viditelného světla (obr. 14). Výsledky této práce ukazují, že toto zvýšení bylo způsobeno snížením drsnosti povrchu po nanesení vrstvy SiO_2 .



Obr. 13 – Účinek terbia na vlastnosti vrstev VO₂. Δτ_c je šířka hysterezní smyčky. Převzato z [23].



Obr. 14 – Závislost transmittance na vlnové délce dopadajícího záření pro čisté VO₂ (červeně) a VO₂ s pasivační vrstvou SiO₂. Převzato z [24].

2.2 Metody depozice

V současnosti existuje obrovské množství metod vytváření tenkých vrstev, z nichž každá má své klady a zápory. Z nejšířšího hlediska se metody depozice dělí na dva základní druhy – chemické (CVD – Chemical Vapour Deposition) a fyzikální metody (PVD – Physical Vapour Deposition).

CVD, tedy chemická depozice z plynné fáze, je proces, při kterém těkavá sloučenina materiálu, který má být deponován, chemicky reaguje s dalšími plyny za vzniku netěkavé sloučeniny, která je poté deponována na substrát. Tyto reakce probíhají zpravidla za vysokých teplot ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). CVD procesy našly uplatnění v různých oborech, jako je výroba polovodičových elektronických součástek, kde dominují dodnes, výroba kuličkových ložisek, řezných nástrojů či součástí jaderných reaktorů a raketových motorů [25].

Velké množství materiálů vytvořených pomocí CVD bylo inspirací pro vznik mnoha modifikovaných procesů a systémů. Mezi nejdůležitější patří nízkoteplotní a vysokoteplotní, nízkotlaké (Low Pressure CVD), CVD za použití laseru (LCVD, LECVD) a CVD za použití plazmatu (PECVD). Právě metody PECVD se staly hojně používanými, neboť snižují teplotu potřebnou pro průběh chemických reakcí ($\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Hlavní nevýhodou CVD procesů, kromě již zmíněné pracovní teploty, je jejich bezpečnost. Reagující plyny i produkty reakcí jsou většinou toxické, samozápalné, korozní, často mají kombinaci těchto vlastností. Tyto sloučeniny jsou nebezpečné nejen pro člověka, ale i pro stroj. Nízkotlaké metody jsou obzvláště problematické z důvodu možného poškození čerpacího systému. Z tohoto hlediska jsou mnohem šetrnější metody PVD, kde nedochází k vytváření nebezpečných látek [26].

Hlavním rozdílem mezi PVD a CVD procesy je způsob získávání materiálu pro depozici. U CVD metod je materiál přiváděn ve formě plynu, kdežto u PVD metod jsou částice deponovaného materiálu získávány z pevného terče. Mezi PVD se řadí dvě nejpoužívanější metody vytváření tenkých vrstev: napařování a naprašování. Obě metody vyžadují prostředí sníženého tlaku.

Při napařování jsou částice uvolňovány z pevného nebo roztaveného zdroje dodáváním tepelné energie, tedy jeho zahříváním. Vzniklé páry jsou pak transportovány

na substrát, kde kondenzují a vytváří tenkou vrstvu. K zahřání terče na vysokou teplotu se nejčastěji používá Jouleův ohřev, elektronový svazek, obloukový výboj nebo laserový paprsek [27].

Proces naprašování spočívá v interakci energetických iontů inertního pracovního plynu (nejčastěji argon) s pevným terčem žádaného materiálu. Ionty jsou ke katodovému terči urychleny záporným napětím a narážejí do něj s určitou energií. Tato energie je z drtivé většiny (až 95 %) přenesena do terče ve formě tepla, implantovaných atomů, mřížkových poruch apod. Pro naprašování je tedy důležité efektivní chlazení terče. Zbytek energie je převeden na žádaný proces: rozprášení terče. Rozprášené částice poté dopadají na substrát, který může být vyhříván pro lepší růst vrstvy.

Obě tyto metody sahají stejně daleko do historie. Do poloviny minulého století bylo preferovanou metodou napařování díky jeho vysoké rychlosti depozice, čistotě vrstev a širokému spektru použitelných materiálů. Zvýšené požadavky pro přesnou stechiometrii vrstev společně s vyvinutím nových metod (RF, magnetron) však pomohly naprašování získat popularitu mezi depozičními metodami. V současnosti jsou obě metody hojně používané.

2.2.1 Diodové naprašování

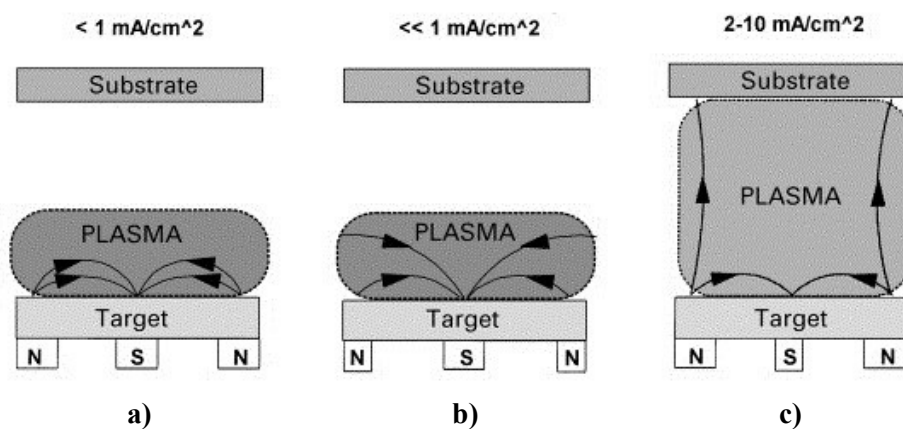
Nejstarší a nejjednodušší PVD metodou je diodové naprašování. Terč z rozprašovaného materiálu zde tvoří katodu, na kterou je přivedeno záporné napětí, typicky 1–5 kV. Ionty pracovního plynu jsou urychleny ke katodě a při dopadu mohou uvolnit sekundární elektrony. Ty jsou naopak urychleny od terče a ionizují atomy pracovního plynu. Držák substrátů, umístěný naproti terči, tvoří anodu. Protože doutnavý výboj vyplňuje prostor mezi terčem a substrátem, je rostoucí vrstva vystavena bombardu energetických elektronů. To vede k značnému zahřívání substrátu (až 500 °C v závislosti na chlazení substrátu).

Další nevýhodou DC naprašování je poměrně vysoký pracovní tlak (> 20 mTorr), který snižuje rychlost růstu vrstvy. Rozprášené atomy mají velmi krátkou volnou dráhu, podstupují mnoho srážek mezi terčem a substrátem a nemusí k němu vůbec dorazit. Při nižším tlaku však nezpůsobí sekundární elektrony dostatečné množství srážek na udržení výboje.

2.2.2 Magnetronové naprašování

V současnosti nejpoužívanější metodou naprašování je magnetronové naprašování. Uspořádání magnetronového systému se podobá diodovému, hlavním rozdílem je zde magnetický obvod umístěný za terčem, který nad jeho povrchem vytváří “tunel“ siločar magnetického pole. V důsledku působení Lorentzovy síly jsou elektrony zachyceny v blízkosti terče a driftují podél tohoto “tunelu“. Této oblasti se říká erozní zóna. Dráha elektronů zde zachycených je značně prodloužena a tím dochází ke zvýšení počtu ionizačních srážek. Magnetronové plazma má tak vyšší stupeň ionizace, což umožňuje snížení pracovního tlaku a napětí potřebného k udržení výboje. Díky většímu počtu iontů dopadajících na terč zároveň dochází ke zvýšení rychlosti rozprašování [27].

U vyváženého (konvenčního) magnetronu (obr. 15a) je plazma lokalizované blízko terče (do 60 mm). Substrát umístěný mimo tuto oblast není vystaven dostatečně velkému iontovému proudu (typicky $<1 \text{ mA/cm}^2$) na ovlivnění rostoucí vrstvy [28]. energii bombardujících iontů lze zvýšit přivedením záporného předpětí na substrát. To však může vést ke zvýšení pnutí a množství defektů ve vrstvě. Pro depozici vrstev s vysokou hustotou a nízkým vnitřním pnutím je zapotřebí vysoký proud ($>2 \text{ mA/cm}^2$) s nízkou energií ($<100 \text{ eV}$). Tyto podmínky poskytuje nevyvážený magnetron (obr. 15b, c). U nevyváženého magnetronu typu 2 je vnitřní magnet silnější než vnější prstenec. V tomto uspořádání jsou některé siločáry uzavřené, některé však směřují k substrátu. Plazma tak není omezeno pouze na oblast u terče, ale dosahuje až na substrát. Tímto způsobem je možné dosáhnout vysokých iontových proudů bez přivedení předpětí na substrát.



Obr. 15 – Schéma vyváženého magnetronu (a) a nevyvážených magnetronů typu 1 (b) a typu 2 (c). Převzato z [28].

Nevyvážený magnetron typu 1 je opakem typu 2, tedy vnější pól je silnější než vnitřní a některé siločáry směřují ke stěnám komory. Kvůli velmi slabému iontovému toku na substrát je ale používán pouze zřídka [28].

2.2.3 Reaktivní depozice

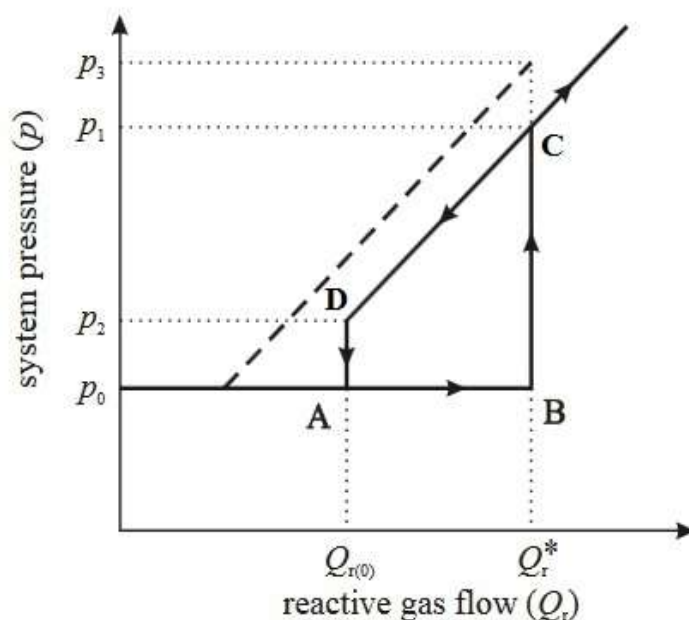
Při reaktivním naprašování je vrstva vytvářena rozprašováním kovového terče v přítomnosti reaktivního plynu obvykle smíchaného s inertním plynem (nejčastěji Ar). Lze tak vytvářet tenké vrstvy různých sloučenin podle použitého reaktivního plynu, nejčastěji O₂ (oxidy), N₂ (nitridy), CH₄ (karbidy) či směs O₂ a N₂ (oxinitridy) apod. Jednoduchou změnou parciálního tlaku reaktivního plynu lze rozsáhle měnit stechiometrii a tím i vlastnosti rostoucí vrstvy.

Při reaktivní depozici dochází k tzv. “otrávení terče“, což je pokrytí terče sloučeninou reaktivního plynu a materiálu terče. Tato sloučenina má odlišné vlastnosti než čistý terč, zejména koeficient sekundární emise elektronů a rozprašovací výtěžek. To má za následek změnu hodnoty napětí, rychlosti depozice a změnu stechiometrie rostoucí vrstvy. Tato “otrava terče“, které v principu nelze zabránit, může být příčinou hysterezního jevu. Při reaktivním naprašování je výsledná tenká vrstva často nevodivá, což je příčinou dvou nepříznivých jevů: mizení anody a vzniku mikrooblouků na terči.

2.2.3.1 Hysterezní jev

Reaktivní depozici lze rozdělit na tři pracovní režimy: kovový, přechodový a reaktivní. Na obr. 16 je graf závislosti celkového tlaku na průtoku reaktivního plynu s hysterezní smyčkou. Při zvyšování průtoku reaktivního plynu až do hodnoty Q_r^* zůstává celkový tlak téměř konstantní. Molekuly reaktivního plynu mohou být v plazmatu ionizovány srážkami s elektrony a urychleny k terči, kde se mohou disociovat, odrazit se, rozprášíť terč nebo s ním chemicky reagovat. Díky intenzivnímu rozprašování v erozní zóně magnetronu pokrývá v kovovém módu sloučenina pouze část terče. Při překročení hodnoty Q_r^* dojde k jeho úplnému pokrytí. Prudce vzroste celkový tlak a vznikající vrstva již není kovová, ale vzniká sloučenina. Další zvýšení průtoku vede pouze k lineárnímu růstu tlaku. Nízká depoziční rychlost v tomto reaktivním módu (až 10krát nižší než v kovovém) je způsobena zejména nižším rozprašovacím výtěžkem otráveného terče. Snižováním průtoku opět tlak klesá lineárně

až do určité meze $Q_{r(0)}$, kdy je sloučenina z terče odprášena a systém přechází zpět do kovového režimu [29,30].



Obr. 16 – Závislost celkového tlaku na průtoku reaktivního plynu. AB – kovový mód, BC a DA – přechodový mód, CD – reaktivní mód. Převzato z [29].

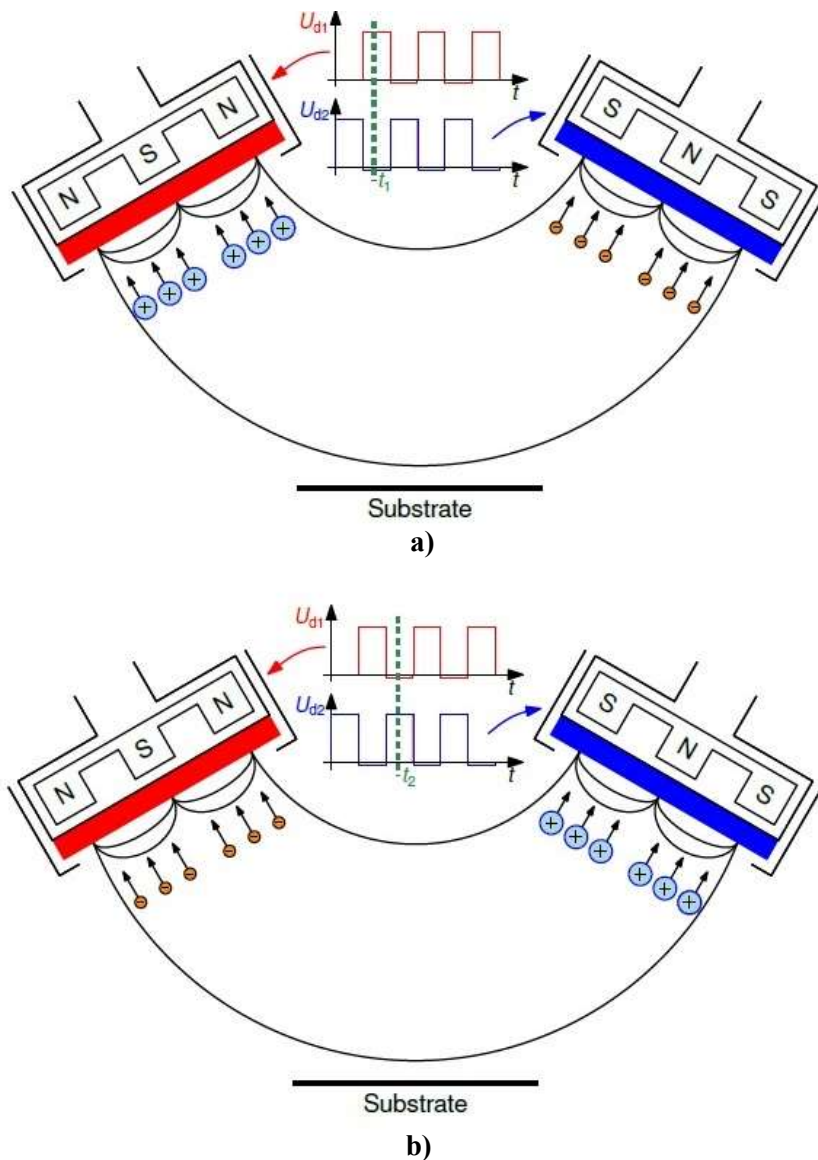
2.2.3.2 Efekt mizení anody

Efekt mizející anody nastává v případě, že je vytvářena vrstva dielektrická. Při depozici dochází k pokrytí všech povrchů uvnitř vakuové komory nevodivou vrstvou. Při většině depozičních procesů je jako anoda používána kovová stěna komory. Po určité době dojde k úplnému pokrytí anody, elektrony nebudou odebírány z plazmatu, čímž vzroste napětí na katodě a nakonec může dojít k úplnému zhasnutí výboje [30]. Problém také spočívá v tom, že při zmenšování povrchu anody v důsledku jejího pokrytí může dojít k postupné změně tvaru elektrického pole. Tato změna může vážně ovlivnit uniformitu depozice [31].

Jako řešení tohoto jevu byla vyvinuta metoda duálního magnetronového naprašování. Schéma tohoto systému je na obr. 17. Na oba magnetrony je přivedeno pulzní napětí se stejnou frekvencí ale opačnou fází. V první půlperiodě (obr. 17a) má jeden terč roli katody, je nabit záporně a je rozprašován kladnými ionty a druhý je nabit kladně a chová se jako anoda. V další půlperiodě (obr. 17b) je tomu naopak. Tímto

způsobem lze zabránit vyhasnutí výboje, neboť jeden z magnetronů má vždy funkci anody a nevodivá vrstva je z nich dostatečně rychle odprašována [30].

Jinou možností je použití přídavné anody. Tato anoda je umístěna do komory tak, aby se sama neúčastnila rozprašovacího procesu. Po depozici je anoda vyjmuta, očištěna od nevodivé vrstvy, která na ní byla nanesena a může být znovu použita. Duální magnetronový systém současně řeší otázku mikrooblouků popsanou v následující kapitole.

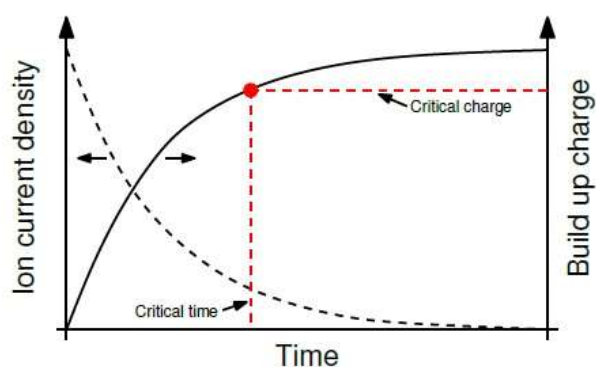


Obr. 17 – Schéma duálního magnetronového systému. Převzato z [30].

2.2.3.3 Vznik mikrooblouků

Dalším problémem depozice dielektrických vrstev je vznik obloukových výbojů na terči. Magnetronový terč je částečně pokryt nevodivou vrstvou i v kovovém módu. Pokud dopadne kladný iont na nepokrytou kovovou část, např. do erozní zóny, je jednoduše neutralizován a může se odrazit či implantovat do terče. Pokud však dopadne na část pokrytou nevodivou vrstvou, zůstane kladně nabit a dochází zde k hromadění kladného náboje. Hromadění kladného náboje vyvolává stínící efekt a způsobuje snížení iontového proudu a tím i rychlost rozprašování v této oblasti (obr. 18) [30].

V momentě, kdy nahromaděný náboj překročí jistou kritickou hodnotu, dojde k elektrickému průrazu ve formě obloukového výboje. V extrémních případech může být vytvořen výboj skrze vakuum mezi nevodivou vrstvou a stěnou komory či nepokrytou částí terče. Mnohem častěji však dochází k průrazu skrz nevodivou vrstvu (tzv. microarc – mikrooblouk), jelikož představuje nejmenší energetickou bariéru. Při těchto průrazech jsou z vrstvy uvolňovány makročástice (několik μm velké), které značně zhoršují kvalitu vrstvy [30,32]. Možným řešením problému mikrooblouků je použití pulzního naprašování.



Obr. 18 – Závislost nahromaděného náboje a hustoty iontového proudu na čase. Převzato z [30].

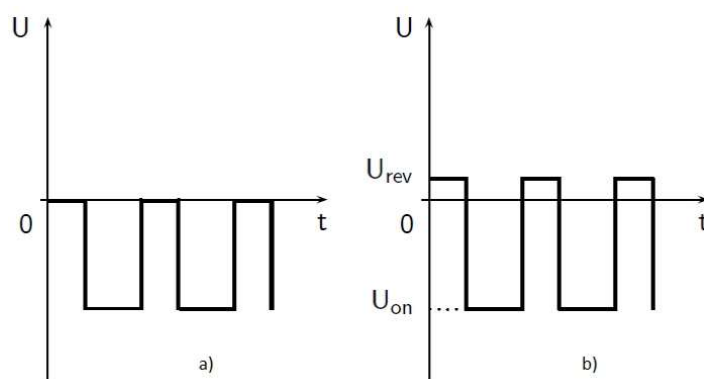
2.2.4 Pulzní magnetronové naprašování

Konfigurace u této metody je naprosto totožná jako u DC magnetronového naprašování s tím rozdílem, že na terč je přivedeno záporné napětí ve formě obdélníkových pulzů. Tyto pulzy mají typicky hodnotu napětí 400–500 V a jejich perioda je v rozmezí 1–100 μ s. Perioda je dělena na dobu t_{on} , kdy je na terč přivedeno napětí a t_{off} , kdy je napětí nulové pro unipolární zdroj nebo kladné v případě hojněji používaného bipolárního zdroje. Charakteristickou hodnotou pulzů je tzv. *duty cycle* neboli střída, jejíž hodnota je dána vztahem

$$\delta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}. \quad (4)$$

Hodnota δ pro pulzní naprašování se pohybuje v rozmezí 50–90 %.

Na obr. 19 jsou typické průběhy napětí pro unipolární a bipolární zdroj. Při použití bipolárního asymetrického zdroje je hodnota kladného napětí $\sim 10\%$ záporného. Během tohoto kladného cyklu dopadají na terč elektrony a nahromaděný náboj je neutralizován. Lehké elektrony mají mnohem větší pohyblivost než těžké ionty, proto stačí pouze krátká doba t_{off} na vybití terče [33].



Obr. 19 – Průběh napětí pro unipolární (a) a bipolární asymetrický zdroj (b). Převzato z [34]

Jak bylo zmíněno výše, pulzní magnetronové naprašování je vhodným řešením otázky mikrooblouků na terči. Aby nedocházelo k jejich vytváření, musí být doba pulzu t_{on} kratší než kritická doba průrazu t_b dielektrické vrstvy. Pokud budeme tuto vrstvu pokládat za deskový kondenzátor a zanedbáme nehomogenitu plazmatu v oblasti terče, může být tato doba odhadnuta vztahem:

$$t_b = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_b}{J_i}, \quad (5)$$

kde ε_r je relativní permitivita vrstvy, ε_0 je permitivita vakua, E_b je elektrická pevnost vrstvy a J_i je proudová hustota iontů na terči [33].

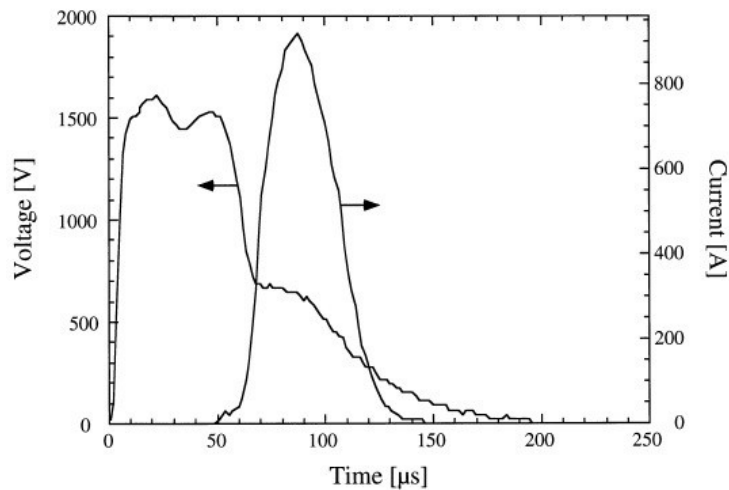
Pulzním magnetronovým naprašováním (PDCMS) lze připravit nevodivé vrstvy se značně vylepšenými strukturními, elektrickými a optickými vlastnostmi oproti klasickému magnetronovému naprašování (DCMS) [35]. Vhodně zvolenými parametry pulzu v kombinaci se záporným předpětím na držáku substrátů lze regulovat tok energetických iontů na rostoucí vrstvu a vytvářet tak hustší vrstvy s lepší adhezí a nižším obsahem defektů.

2.2.5 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS)

Klasické magnetronové naprašovací metody mají relativně nízký stupeň ionizace plazmatu, což znamená nízký tok iontů na rostoucí vrstvu. Proto je třeba záporné předpětí v řádech až stovek voltů, aby byly vlastnosti vrstvy znatelně ovlivněny iontovým bombardem. Dále podíl ionizovaných rozprášených atomů terče zpravidla nepřesahuje 1 %. Vrstva je tak bombardována výhradně ionty inertního plynu, které v důsledku vysokého předpětí, mohou mít naopak neblahý vliv na vrstvu (implantace, tvorba mřížových defektů, pnutí, apod.). Zvýšení počtu ionizovaných terčových částic bylo hlavním důvodem vyvinutí metody HiPIMS [36].

Pro realizaci této metody je třeba elektrický zdroj schopný generovat velmi krátké pulzy o vysoké výkonové hustotě (typicky několik kW/cm²) a zároveň udržovat průměrnou hustotu výkonu na terči na hodnotách srovnatelných s DCMS (několik W/cm²). Šířka pulzu, resp. doba t_{on} , se pohybuje v intervalu 5–5000 μs, opakovací frekvence bývá 10 Hz – 10 kHz. *Duty cycle* metody HiPIMS je tedy velmi malý, zpravidla několik procent. Výsledkem je vysokohustotní plazma (10¹⁸ m⁻³) s vysokým podílem iontů terčového materiálu, což umožňuje lépe ovládat vlastnosti vytvářené vrstvy.

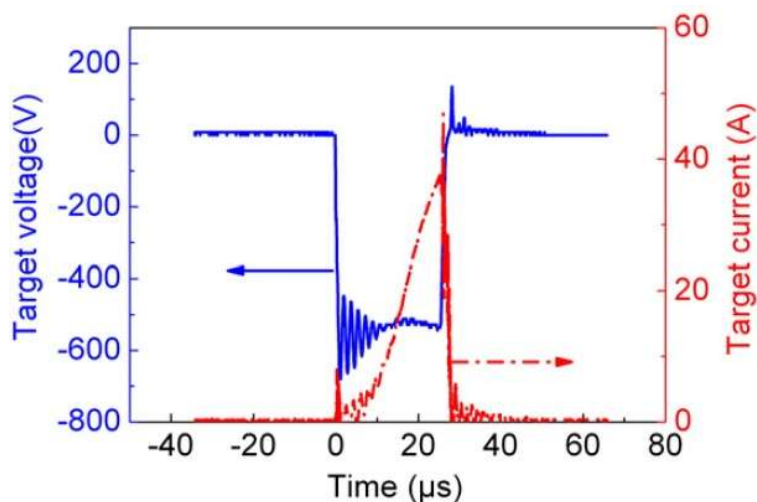
Jako první tuto metodu použili Kouznetzov et al. [37]. V této práci byl použit měděný terč ve standardní konfiguraci vyváženého planárního magnetronu. Hustota výkonu dosahovala až 2,8 kW/cm², délka pulzu se pohybovala mezi 50 – 100 μs a opakovací frekvence byla 50Hz. Za těchto podmínek bylo dosaženo celkového toku iontů na terč o dva řády vyššího než pro DCMS a podíl rozprášených iontů Cu byl



Obr. 21 – Průběh napětí a proudu v jednom pulzu HiPIMS pro tlak pracovního plynu 0,065 Pa. Převzato z [37].

zvýšen na $\sim 70\%$. Na obr. 20 je průběh napětí a proudu v jednom pulzu od Kouznetzova. Je zde vidět pokles napětí na několik set voltů, což je typická hodnota pro magnetronové výboje, a zpoždění proudu zhruba o $50\ \mu\text{s}$. Toto zpoždění je dáno především dobou, za kterou ionty dorazí k terči a dobou potřebnou k ionizaci pracovního plynu sekundárními elektrony [38]. Tato prodleva byla v práci [39] za použití stejného zdroje snížena na několik μs zvýšením pracovního tlaku z $0,065\ \text{Pa}$ na $2,6\ \text{Pa}$.

Pro zdroj pulzů, použitý v práci [37], bylo charakteristické, že výstupní napětí nebylo konstantní a jeho průběh byl ovlivněn proměnnou impedancí plazmatu. V současnosti jsou běžně používané zdroje s obdélníkovými pulzy, tedy s konstantním napětím v pulzu (obr. 21).



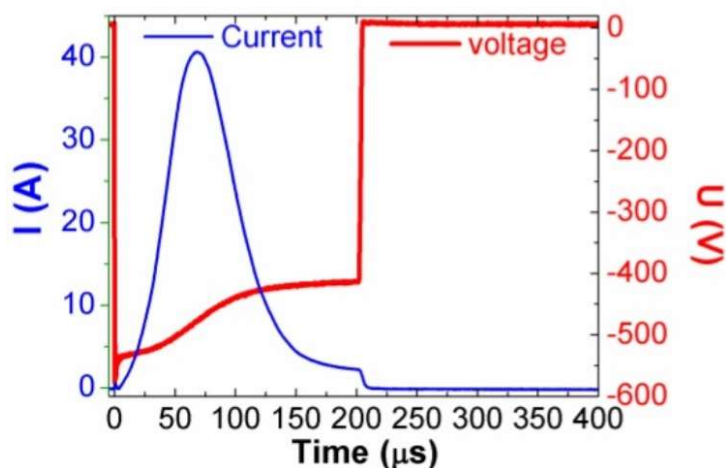
Obr. 20 – Obdélníkový pulz napětí HiPIMS zdroje. Převzato z [36].

Jak již bylo zmíněno výše, metodou HiPIMS lze dosáhnout mnohonásobně vyššího stupně ionizace rozprášených atomů. Je tedy třeba vzít na vědomí zpětný tok těchto iontů na terč a jejich následné rozprašování terče.

2.2.5.1 Samorozprašování

Jak bylo řečeno výše, hlavním důvodem použití vysokovýkonových pulzů bylo docílení vyšší ionizace rozprášených atomů a tím jejich zapojení do rozprašovacího procesu. Proces rozprašování terče ionty terčového materiálu se nazývá samorozprašování a je důležitý pro vytvoření do vysokohustotního výboje.

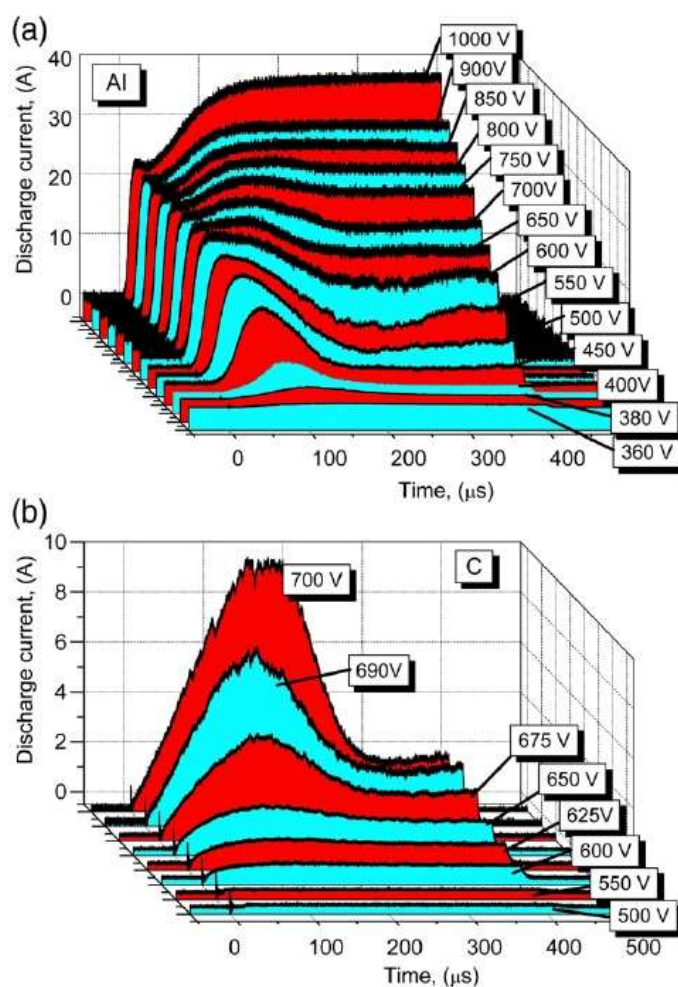
Na začátku pulzu dochází v blízkosti terče k tzv. rozředění (angl. rarefaction) pracovního plynu. Ionty pracovního plynu nejprve dopadají terč a rozprašují jej. Rozprášené atomy terče se pak srážejí s atomy plynu a způsobují lokální pokles jeho hustoty. Menší hustota znamená méně iontů dopadajících na terč a tedy menší proud. Proud na terč tak nejprve vzroste na určitou maximální hodnotu a poté v důsledku rozředění poklesne a ustálí se na nižší hodnotě (viz obr. 22).



Obr. 22 – Průběh napětí a proudu v jednom pulzu HiPIMS.

Pokud je rozprašovací výtěžek terče a dodávaný výkon dostatečně vysoký, je značná část terčových atomů ionizována a přebírá úlohu iontů pracovního plynu. Na obr. 23a je vidět, že pro hliníkový terč nad určitou hodnotou napětí je proud udržen na vysoké hodnotě v celém pulzu. Pro uhlíkový terč (obr. 23b) toto není možné z důvodu jeho nízkého rozprašovacího výtěžku.

Hosokawa et. Al [40] poukázali na to, že za určitých podmínek, kdy jsou ionty terčového materiálu vytvářeny dostatečně rychle, převládne samorozprašování a pracovní plyn se stane nepotřebným. Nutnou podmínkou je použití terče z materiálu s vysokým rozprašovacím výtěžkem (např. měď, stříbro či zinek). Bylo ukázáno, že po zapálení výboje lze zastavit přísun argonu a výboj nezhasne. Bez přítomnosti inertního plynu je eliminována implantace jeho atomů do rostoucí vrstvy a tím zvýšena její čistota.



Obr. 23 – Průběhy proudu při různých hodnotách napětí pro hliníkový (a) a uhlíkový (b) terč. Převzato z [36].

2.2.5.2 Výhody a nevýhody HiPIMS

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování je stále poměrně mladou technologií a od jeho prvního použití byl zkoumán její potenciál pro komerční využití a odstranění problémů vlastních konvenčním PVD technologiím. HiPIMS s sebou nese mnoho výhod oproti klasickému DCMS. Mezi hlavní z nich patří bez pochyby již zmíněný vysoký stupeň ionizace terčového materiálu a zvýšený tok terčových iontů na substrát, díky čemuž jsou vytvářeny hladké, velmi husté vrstvy s nízkým obsahem defektů [41]. Tok terčových iontů může být také použit k ošetření substrátu před depozicí za pomoci vysokého předpětí na substrátu. Ionty jsou implantovány do substrátu se zvyšujícím se obsahem směrem k povrchu, což vede k lepší adhezi vrstev [42]. Další výhodou, zejména z průmyslového hlediska, je možné snížení teploty substrátu při depozici. V práci [43] byly vytvořeny pomocí HiPIMS vrstvy α -Al₂O₃ při teplotě substrátu 650 °C. Tato vrstva je běžně připravována metodami CVD za teplotou okolo 1000 °C a mezní teplota pro růst α -Al₂O₃ při klasickém pulzním naprašování je 760 °C.

Hlavními nevýhodami HiPIMS oproti DCMS jsou vysoká spotřeba energie a nízká depoziční rychlost, která je způsobena především zpětným tokem terčových iontů na terč, nižším rozprašovacím výtěžkem při samorozprašování. Depoziční rychlost je možné zvýšit za zvláštních podmínek, kdy je terč v erozní zóně ohřátý na extrémní teploty a materiál se začne odpařovat.

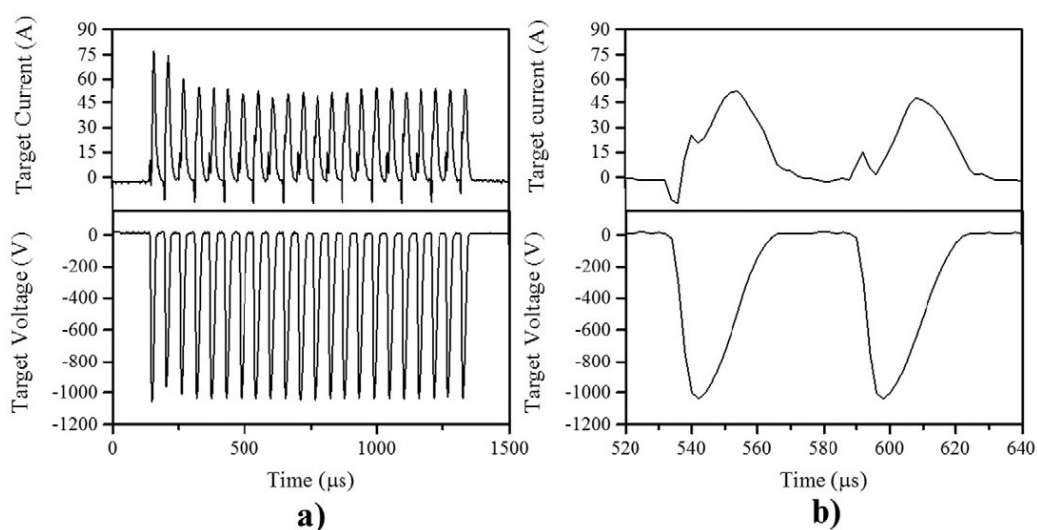
Reaktivní HiPIMS rovněž poskytuje mnohé výhody. Vyšší stupeň disociace reaktivního plynu jej umožňuje více zabudovávat do rostoucí vrstvy a rozředění pracovního plynu v oblasti terče způsobuje nižší tok reaktivních částic na terč a tím snižuje jeho otravu, což může pozitivně ovlivnit depoziční rychlost. V práci [44] při HiPIMS depozici Al₂O₃ bylo dosaženo stabilního přechodového módu bez hystereze za podmínek, při nichž DCMS proces vykazoval silnou hysterezi. Vysoké maximální hodnoty proudu pro HiPIMS během pulzu způsobují mnohem rychlejší rozprašení terče, což má za následek efektivní čištění terče při vyšších hodnotách toku reaktivního plynu a je možné tak dosáhnout stabilizace přechodového režimu [36].

Hlavní nevýhodou reaktivního HiPIMS je vyšší pravděpodobnost vytvoření mikrooblouků v důsledku vysokých maximálních hodnot proudu v pulzu. Je pak zapotřebí použití sofistikovaných kontrolních systémů k omezení jejich vlivu na

rostoucí vrstvy. Alternativním řešením je použití velmi krátkých pulzů (5 – 20 μs). Za těchto podmínek bylo v práci [45] dosaženo stabilní reaktivní depozice vrstev oxidů kovů bez výskytu mikrooblouků.

2.2.5.3 DOMS

V posledních letech byla vyvinuta nová metoda založena na HiPIMS – magnetronové naprašování s hlubokými oscilacemi neboli DOMS (Deep oscillation magnetron sputtering). Tato metoda používá také pulzy napětí dlouhé až několik ms (tzv. makropulzy), každý tento pulz se však skládá z několika kratších pulzů (tzv. mikropulzy). Na obr. 24 je typický průběh napětí a proudu DOMS. Délka jednoho mikropulzu se skládá z doby t'_{on} , za kterou dosáhne napětí maximální hodnoty a doby t'_{off} , kdy napětí poklesne na nulu. Alternativně se uvádí hodnota t_{on} , po kterou je napětí nenulové a doba t_{off} , kdy je nulové. Vhodným nastavením hodnot t'_{on} a t'_{off} lze ovládat maximální hodnoty napětí a proudu, což má velký vliv na strukturu a vlastnosti rostoucích vrstev [46].



Obr. 24 – Průběh terčového napětí a proudu v jednom makropulzu (a) a ve dvou mikropulzech (b). Převzato z [47].

Bylo zjištěno, že použitím těchto pulzů oscilujícího napětí lze dosáhnout vysokovýkonové depozice nevodivých vrstev bez vytváření mikrooblouků na terči [47]. Vysoká energie iontového bombardu rostoucí vrstvy (ionty dopadají s energií až 120 eV) umožňuje částicím deponovaného materiálu překonat energetickou bariéru pro

krystalizaci. Díky tomu lze vytvářet husté krystalické vrstvy bez použití předpětí, vyhřívání substrátu nebo tepelného zpracování po depozici [46].

V práci [46] byly vytvářeny vrstvy Cr_2O_3 pomocí DCMS, PDCMS a DOMS bez vyhřívání substrátu. Vrstvy vytvořené pomocí DCMS a PDCMS obsahovaly alespoň částečně amorfni fázi. Oproti tomu vrstvy připravené metodou DOMS vykazovaly silně krystalickou strukturu s preferenční orientací (110) a výrazně lepší mechanické vlastnosti než pro předešlé dvě metody. Měřením teploty bylo zjištěno, že teplota substrátu byla pro DOMS vyšší než pro ostatní metody, což bylo přisuzováno vyššímu bombardu substrátu energetickými elektrony. U metod HiPIMS je hustota sekundárních elektronů emitovaných z terče extrémně vysoká díky vysoké hodnotě dodávaného výkonu. Určité množství elektronů zůstane zachyceno v oblasti terče v závislosti na konfiguraci magnetronu, i přes to jsou některé elektrony odpuzeny od katody. Pokud na substrátu není dostatečně vysoké záporné předpětí, dopadají na něj elektrony s velmi vysokou rychlostí a zvyšují tak jeho teplotu [46]. Bylo zjištěno, že hustota elektronů v blízkosti substrátu bez záporného předpětí u HiPIMS plazmatu se pohybuje v řádech 10^{18} – 10^{19} m^{-3} [48].

V práci [49] byly vytvářeny vrstvy Ti-Si-N pomocí metod DOMS a DCMS a proběhlo porovnání obou metod. Přestože depozice pomocí metody DOMS probíhala za relativně vysokého tlaku (0,9 Pa) oproti DCMS (0,3 Pa), byly vytvořeny husté vrstvy s dobrými mechanickými vlastnostmi. Důvodem byl vysoký stupeň ionizace rozprášeného materiálu. Zvyšováním maximální hodnoty výkonu bylo možné pozorovat zmenšení zrna fáze TiN. DOMS tak umožňuje upravit mikrostrukturu vrstvy pomocí iontového bombardu. Podobný efekt byl sledován v práci [50], kde se zvyšujícím se výkonem vykazovaly vrstvy nižší vnitřní pnutí, hladkost a kompaktní mikrostrukturu.

Stejně jako pro ostatní metody HiPIMS přináší DOMS problém volby mezi lepšími celkovými vlastnostmi vrstvy a rychlostí depozice, což je z průmyslového hlediska jeden z hlavních parametrů.

2.2.6 Depozice tenkých vrstev VO₂ pomocí HiPIMS

Vytváření vrstev VO₂ vysokovýkonovým pulzním magnetronovým naprašováním bylo v posledních letech předmětem mnoha vědeckých prací [51–57]. Jedním z důvodů pro použití metod HiPIMS byla již zmíněná schopnost deponovat stechiometrické krystalické vrstvy za nižších teplot substrátu. Snížení této teploty je výhodné z energetického hlediska a zároveň umožňuje použití jiných, například polymerních substrátů. Práce [52,53,57] byly zaměřeny na vytváření termochromických vrstev VO₂ za snížených teplot substrátu. Aijaz et al. [53] vytvářeli vrstvy VO₂ za teplot 500, 300 a 200 °C a za použití různých hodnot předpětí. Pro teploty 500 a 300 °C byly vytvořeny krystalické vrstvy vykazující termochromické vlastnosti už bez použití předpětí. Pro teplotu 200 °C byly vytvořeny amorfní vrstvy, pouze při použití záporného předpětí 100 V vykazovaly vrstvy velmi slabý termochromický efekt. Mnohem lepších výsledků dosáhli Fortier et al. [52], kteří připravili silně termochromické vrstvy ($\Delta T_{2500} = 61\%$) při teplotě 300 °C. Vrstvy v této práci rovněž vykazovaly nižší teplotu přechodu τ_c (50 a 63 °C) než v objemové formě, což bylo přisuzováno vnitřnímu pnutí a velikosti zrn.

V práci [51] byly vrstvy rovněž deponovány za nižší teploty substrátu, zde však byl jako substrát použito nejen sklo, ale také Kapton, což je průhledný ohebný polyimid, který zůstává stabilní až do teplot 450 °C. Vrstvy byly vytvářeny za teplot 350 °C a vykazovaly dobré optické a termochromické vlastnosti. Při použití nukleační vrstvy (tzv. “seed layer“) TiO₂ byla na Kaptonu vytvořena termochromická vrstva VO₂ s hodnotou $\Delta T_{2500} = 30\%$ již při 275 °C.

V kapitole 2 byl zmíněn problém nestability VO₂ a jeho přeměny na stabilní V₂O₅. Možným řešením tohoto problému je přidání ochranné vrstvy např. Al₂O₃, HfO₂ či CeO₂. V práci [56] byl zkoumán účinek HiPIMS na stabilitu tenkých vrstev v porovnání s RF magnetronovým naprašováním (RFMS). Oběma metodami byly připraveny termochromické vrstvy s velmi podobnými hodnotami transmitancí pro obě fáze. Po 52 h urychleného stárnutí však vrstva vytvořená RFMS vykazovala drasticky sníženou hodnotu ΔT_{2500} (z 55,2 % na 9 %) a zvýšenou transmitanci ve viditelné oblasti, což je v souladu s přeměnou VO₂ na V₂O₅. Naproti tomu vrstva vytvořená pomocí HiPIMS měla hodnotu ΔT_{2500} sníženou pouze o 10 %. Tento výsledek byl opět přisuzován vyšší hustotě, vnitřnímu pnutí a větší velikosti zrna způsobené bombardem iontů při vytváření vrstvy [58].

3 Cíle diplomové práce

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem v oblasti termochromických vrstev VO₂ a jejich přípravy pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev metodou DOMS (deep oscillation magnetron sputtering) s pulzním řízením toku reaktivního plynu a s přístroji pro analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.
3. Provést pod dohledem přípravu vybraných sérií vrstev VO₂ a jejich charakterizaci.
4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry depozičního procesu a vlastnostmi připravených vrstev.

4 Experimentální zařízení

4.1 Depoziční aparatura

Všechny vzorky vrstev VO₂ v této práci byly připraveny pomocí depozičního systému na katedře KFY. Tento systém se skládá z vakuové komory, čerpacího systému, vysokovýkonového zdroje a systému pro řízení přítoku plynů. Fotografie systému je na obr. 25.



Obr. 25 – Fotografie systému používaného na katedře fyziky ZČU.

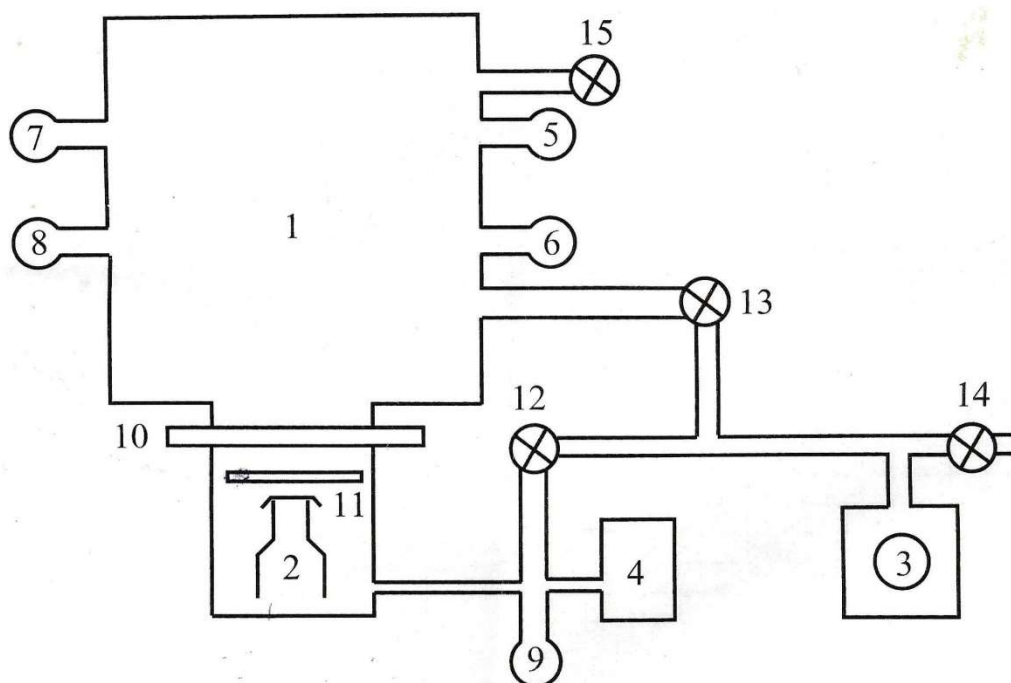
4.1.1 Zdroj napětí

Jako zdroj napětí byl použit zdroj CypriumTM od společnosti Zpulsar. Tento zdroj je schopen dodávat hodnoty proudu až 1000 A, napětí až 1200 V a výkonu až 1,7 MW v jednom pulzu, přičemž maximální hodnota průměrného výkonu byla 152 kW. Opakovací frekvence je možno volit z rozsahu 1–62,5 kHz. Generátor je schopen detekovat a potlačovat mikrooblouky.

4.1.2 Vakuová aparatura

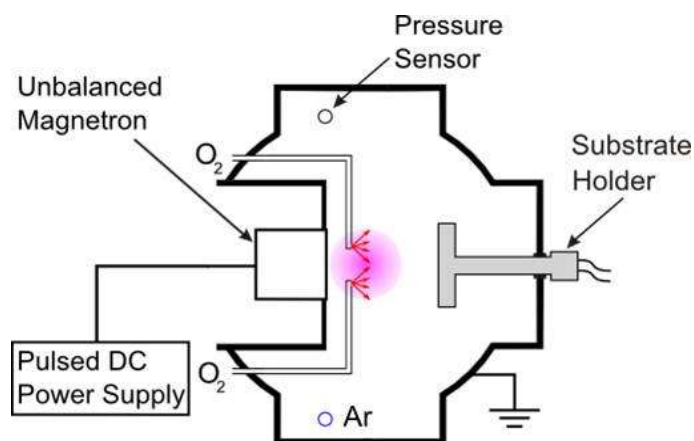
Schéma vakuového systému je na obr. 26. Aby vrstvy nebyly znečištěny, byl před každou depozicí tlak v komoře snížen na dostatečně nízkou hodnotu. Nejprve byl tlak snížen pomocí rotační vývěvy (čerpací rychlost $S_{rot} = 30 \text{ m}^3/\text{hod}$) na hodnotu $\sim 10 \text{ Pa}$, poté byl otevřen deskový ventil (viz obr. 26) a pomocí difuzní vývěvy byl tlak snížen na potřebnou hodnotu 10^{-3} Pa . Po dosažení této hodnoty byl do komory napuštěn argon na tlak $0,5 \text{ Pa}$, byl zapnut zdroj a proběhlo čištění terče argonovým plazmatem pro odstranění jakýchkoliv nečistot na terči. Po očištění a zahřání substrátů na požadovanou teplotu byl spuštěn přítok kyslíku (viz kapitola 4.1.3) a po otočení clony začala být deponována vrstva na substráty. Po dosažení časového limitu byla clona uvedena do původní polohy mezi terč a držák substrátů, byl vypnut zdroj napětí, přítok plynů a komora byla zavzdušněna.

Tento proces bylo nutné zopakovat pro všechny depozice. Modernější systémy jsou obohaceny tzv. "load-lock" komorou, což je malá komora oddělená přepážkou určená pro výměnu substrátů bez nutnosti zavzdušnění hlavní komory. Mezi depozicemi tak stačí vyčerpat pouze tuto komůrku a celý proces je značně zrychlen.



Obr. 26 – Schéma vakuové komory a čerpacího systému. 1 – komora, 2 – difuzní vývěva, 3 – rotační vývěva, 4 – zásobník předvakua, 5 – BARATRON, 6, 8, 9 - Piraniho měrky, 7 – Penningova měrka, 10 – deskový ventil, 11 – clona, 12, 13 – ventily, 14, 15 – zavzdušňovací ventily.

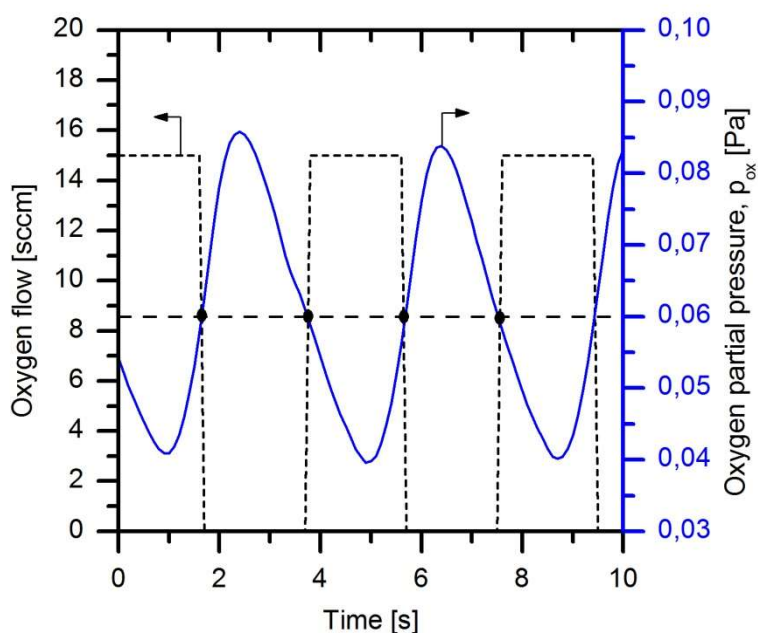
Detailnější schéma depoziční komory je na obr. 27. Jak je zde zobrazeno, trubičky pro přítok kyslíku byly umístěny před terč tak, aby kyslík vytékal směrem k substrátům a byl zabudováván přímo do rostoucí vrstvy a nedocházelo k nadměrné otravě terče. Výpusť pro přítok argonu byla umístěna v zadní stěně komory.



Obr. 27 – Schéma depoziční komory s vyznačenými přítoky plynů. Převzato z [59].

4.1.3 Řídicí systém

Přítok reaktivního plynu byl ovládán pomocí počítačového programu LabVIEW od firmy National Instruments. Do programu lze zadat kritickou hodnotu proudu na terč nebo celkového tlaku. Při překročení této hodnoty program vypne, resp. zapne přítok plynu. Na obr. 28 je časový průběh parciálního tlaku kyslíku. Při překročení kritické



Obr. 28 – Časový průběh parciálního tlaku a toku kyslíku. Vodorovnou čárkovanou čarou je vyznačena kritická hodnota.

hodnoty a následném vypnutí přítoku parciální tlak dále roste, což je způsobeno zpožděnou reakcí systému. Parciální tlak tak osciluje kolem kritické hodnoty.

4.1.4 Terč a substrát

Pro tvorbu vrstev byl použit kruhový vanadový terč s čistotou 99,999 % o průměru mm a tloušťce 6 mm. Terč byl umístěn na nevyváženém magnetronu a nepřímě chlazen vodou.

Jako substrát byly použity čistý křemík s orientací (100), sodnovápenaté sklo a Kapton. Křemíkové substráty měly rozměr přibližně 20×25 mm, skleněné 15×25 mm a kaptonové 30×30 mm. Všechny substráty byly před depozicí očištěny acetonem pomocí ultrazvuku po dobu cca 10 minut. Na držák byly substráty přitlačeny pomocí kovových plíšků. Z důvodu jeho flexibility byl Kapton přikryt kovovým plíškem se čtvercovým otvorem o rozměru 20×20 mm a ten byl pak připevněn k držáku substrátů. Vyhřívání substrátů bylo realizováno odporovým ohřevem pomocí obvodu umístěného uvnitř držáku substrátů. Měření teploty pak bylo prováděno pomocí termočlánků na skle a Kaptonu. Pro tento účel byly použity malé keramické půlválce, které byly vloženy mezi substrát a upevňovací plíšek. Tímto způsobem je termočlánek v kontaktu s povrchem substrátu a není vystaven intenzivnímu bombardu iontů. Pro měření teploty povrchu Kaptonu byl použit pomocný proužek o velikosti zhruba 10×10 mm, který byl po depozici zlikvidován.

4.2 Analýza vrstev

4.2.1 Tloušťka

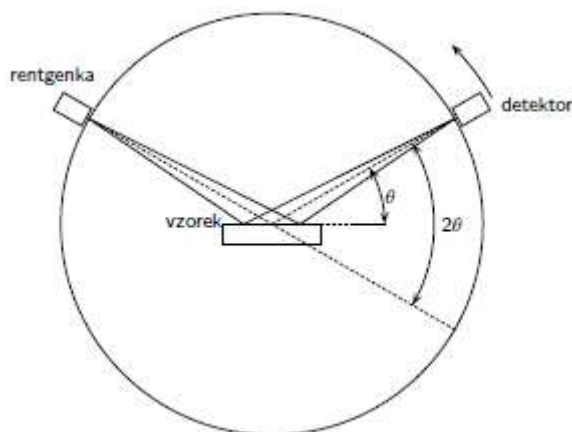
Tloušťka byla nejprve měřena pomocí profilometru Dektak 8 od firmy Veeco Instruments. Při měření přejíždí diamantový měřicí hrot přes schod, který vzniká při depozici vrstvy zamaskováním malé oblasti vzorku. Pozice hrotu je zaznamenávána a vzniká tak profil, ze kterého je možné určit tloušťku vrstvy. Z tloušťky vrstvy a z doby depozice pak lze jednoduše určit depoziční rychlost.

4.2.2 Fázové složení

Rentgenová difrakční analýza (XRD), která se k určování fázového složení nejčastěji používá, využívá jevu difrakce na pravidelně prostorově rozložených difrakčních centrech (atomech nebo skupinách atomů) v krystalové mříži analyzované látky. Dopadem rentgenového záření na krystal se elektrony v atomech rozkmitají se stejnou frekvencí, jako má dopadající vlna, a stávají se tak zdrojem sekundárního rentgenového záření stejné frekvence a vlnové délky. Díky pravidelné mřížce se tyto nové paprsky v určitých směrech interferencí zesilují. Podmínka zesílení je dána Braggovou rovnicí:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (6)$$

kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka RTG záření, d je meziorovinná vzdálenost a θ je úhel, pod kterým záření dopadá na systém rovin. Na obr. 29 je nejčastěji používané Bragg - Brentanovo uspořádání difraktometru.



Obr. 29 - Bragg - Brentanovo uspořádání pro rentgenovou difrakci. Převzato z [60].

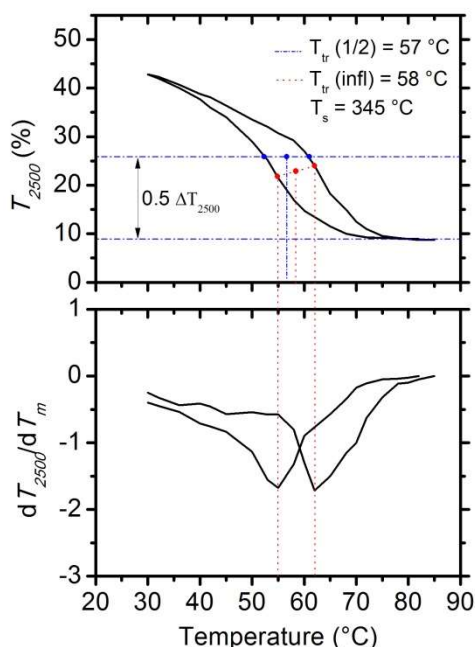
Na rovinný povrch vzorku dopadá pod úhlem θ rentgenové záření a pod stejným úhlem, měřeným od roviny vzorku, je detektorem zaznamenán signál. Proto se někdy mluví o Braggově „reflexi“. Při vhodné rychlosti otáčení vzorku a detektoru (rychlost otáčení detektoru je dvojnásobkem rychlosti otáčení vzorku) lze takto získat závislost intenzity difraktovaného rentgenového záření na úhlu θ – *difraktogram*. Porovnáním s databází všech známých difraktogramů z něj můžeme podle polohy jednotlivých čar

určit, o jaké fáze se jedná (kvalitativní analýza), a podle intenzity čar lze určit procentuální zastoupení dané fáze (kvantitativní analýza).

4.2.3 Optické vlastnosti

Klíčovou vlastností termochromických vrstev je jejich propustnost neboli transmittance. Pro její měření byl použit spektrofotometr Agilent Cary 7000 Universal Measurement, který umožňuje měřit transmittanci v širokém rozsahu vlnových délek 175–3300 nm. Pro měření teplotní závislosti byl přístroj doplněn stolkem pro vzorky s možností vyhřívání. Ohřev je realizován pomocí odporového členu a teplota je měřena pomocí termočlánku.

Teplotu přechodu je možno určit dvěma způsoby. Na obr. 30 jsou obě vyobrazené. První metoda (obr. 30 nahoře) spočívá v nalezení poloviny rozsahu hysterezní křivky na svislé ose (T_{2500}). Zprůměrováním teplot pro tuto hodnotu T_{2500} získáme přechodovou teplotu $T_{tr}(1/2)$. Druhá metoda (obr. 30 dole) spočívá v provedení derivace obou částí hysterezní křivky a nalezení jejich inflexních bodů. Zprůměrováním odpovídajících teplot opět získáme přechodovou teplotu označenou $T_{tr}(infl)$.



Obr. 30 – Zobrazení dvou metod určení přechodové teploty. Převzato z [34].

4.2.4 Elektrické vlastnosti

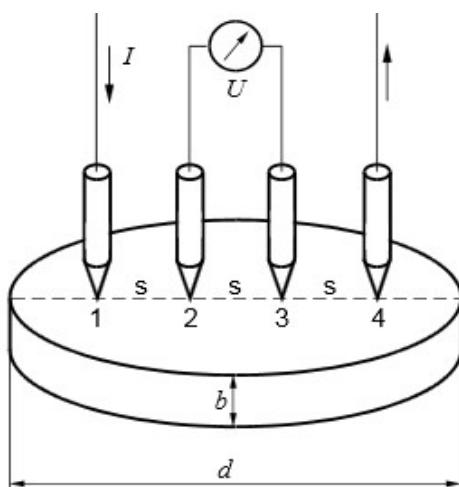
Nejdůležitější elektrickou vlastností je konduktivita γ (dříve měrná elektrická vodivost) respektive její převrácená hodnota rezistivita ρ (dříve měrný elektrický odpor). Pro měření rezistivity tenkých vrstev je nejvhodnější metodou *metoda čtyřbodová*. Ta je založena na definičním vztahu pro konduktivitu, kterým je vztah mezi proudovou hustotou j a intenzitou elektrického pole E (Ohmův zákon v diferenciálním tvaru):

$$j = \gamma \cdot E \text{ [A} \cdot \text{m}^{-2}; \text{S} \cdot \text{m}^{-1}; \text{V} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (7)$$

Princip čtyřbodové metody je na obrázku 31. Čtyři ostré kovové hroty jsou přitisknuty na povrch vzorku přesně daným tlakem. Hroty jsou rozloženy na přímce ve stejné vzájemné vzdálenosti s . Ke krajním dvěma je připojen zdroj stejnosměrného proudu I . Na zbylých dvou vnitřních je voltmetrem měřen rozdíl potenciálů U . Pro rezistivitu pak platí poloempirický vzorec:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot b \cdot F \cdot C \cdot K_S \cdot K_t, \quad (8)$$

kde b je tloušťka vrstvy, F je korekce na tloušťku, C je korekce na plošný rozměr vzorku, K_S je korekce geometrických rozměrů hlavice, K_t je korekce na okolní teplotu [61]. Velkou výhodou metody je její jednoduchost.



Obr. 31 – Princip čtyřbodové metody. Převzato z [60].

5 Výsledky

5.1 Depoziční parametry a výbojová charakteristika

Pro účely této diplomové práce byly vytvořeny tři vrstvy VO₂ použitím vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování v režimu hlubokých oscilací. Byl zkoumán vliv kritické hodnoty parciálního tlaku kyslíku na složení a vlastnostech vrstev. Depozice probíhaly ve směsi Ar a O₂, přičemž parciální tlak argonu byl pro všechny vzorky $p_{ar} = 0,5$ Pa a parciální tlak kyslíku osciloval kolem kritické hodnoty $(p_{ox})_{cr}$, která byla pro každou depozici jiná. Při všech depozicích byly substráty vyhřívány na teplotu ~ 340 °C. Doba depozic byla 6 min.

Napětí bylo na magnetron přiváděno ve formě “balíků“ (makropulzů) složených z deseti velmi krátkých pulzů (mikropulzů). Doba náběhu napětí t'_{on} byla 6 μ s a doba t'_{off} byla 44 μ s. Doba t_{on} pak byla 22 μ s a doba t_{off} byla 28 μ s (viz obr. 33). Jeden makropulz tak měl délku $T_{macro} = 500$ μ s. Opakovací frekvence f byla 640 Hz, což odpovídalo periodě $T = 1562,5$ μ s. Celková střída δ je vypočtena jako součin střídy makropulzu a střídy mikropulzu (rovnice 9).

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_{micro} \cdot \delta_{macro} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \cdot \frac{T_{macro}}{T} = \\ &= \frac{22}{50} \cdot \frac{500}{1562,5} = 14,08 \% \end{aligned} \quad (9)$$

V tabulce 1 jsou hodnoty různých depozičních parametrů pro všechny depozice.

Tab. 1 - Depoziční parametry. $\langle S_d \rangle$ je průměrná hustota výkonu depozice, S_d výkonová hustota v pulzu, d je tloušťka vrstvy, a_d je depoziční rychlost a T_g a T_K jsou teploty na skle a Kaptonu v tomto pořadí.

$(p_{ox})_{cr}$ [Pa]	$\langle S_d \rangle$ [W/cm ²]	S_d [W/cm ²]	d [nm]	a_d [nm/min]	T_g [°C]	T_K [°C]
0,04	21,27	599-702	158,0	26,33	338,0	347,0
0,06	20,86	670-734	78,0	13,00	342,0	345,0
0,08	21,44	704-774	61,0	10,17	339,0	346,0

Průměrná hustota výkonu pro celou depozici $\langle S_d \rangle$ je vypočtena podle vzorce:

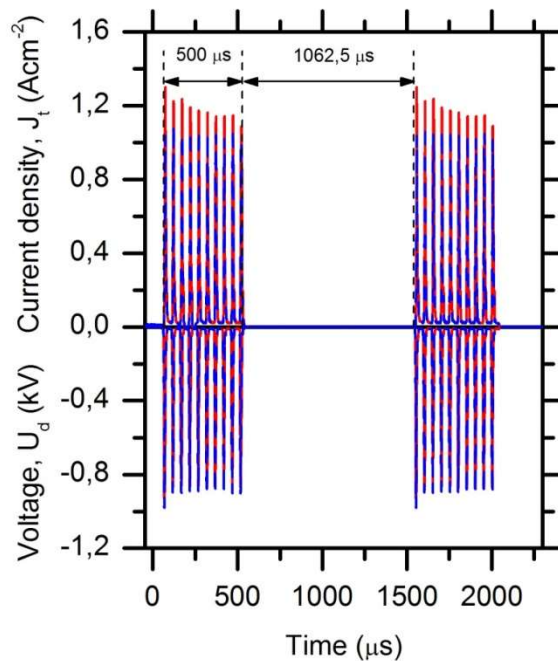
$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) \cdot J_t(t) dt \quad (10)$$

a hustota výkonu v jednom pulzu je:

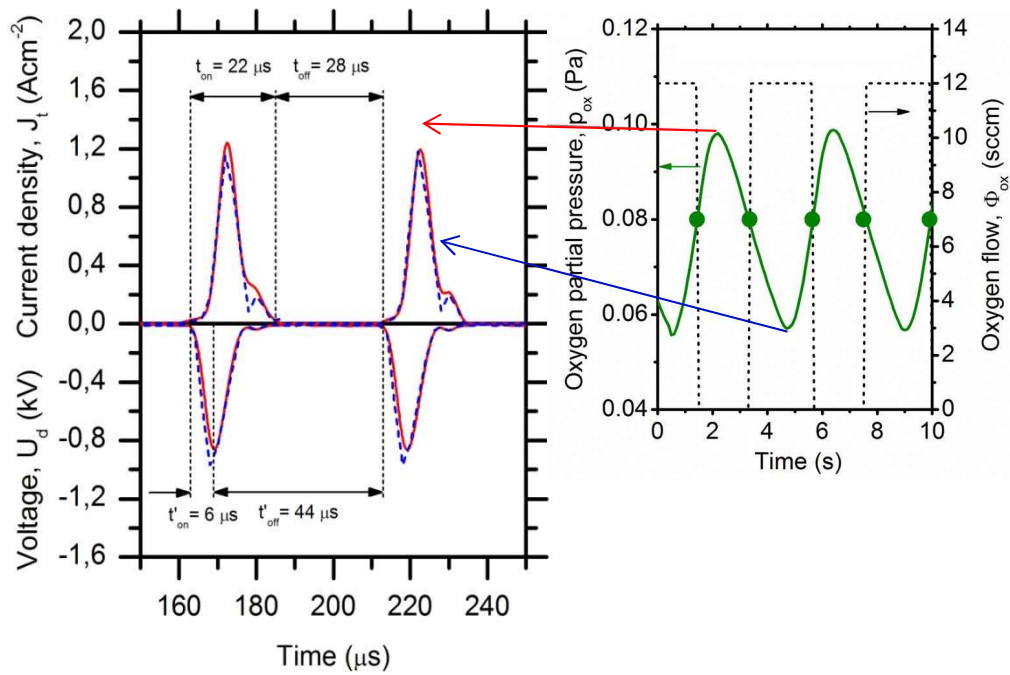
$$S_e = \frac{1}{t_{on}} \int_0^{t_{on}} U_d(t) \cdot J_t(t) dt, \quad (11)$$

kde t_s a t_e jsou časy začátku a konce depozice, U_d je napětí na terči a J_t je hustota proudu na terč. Proudová hustota byla vypočtena jako podíl proudu na terč I_t a jeho plochy A_t , která v našem případě byla $78,54 \text{ cm}^2$.

Na obr. 32 a 33 jsou průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty pro makropulzy (32) a mikropulzy (33). Barevně jsou zde rozlišeny hodnoty pro otrávený (červená) a neotrávený (modrá) terč. Zároveň je zde průběh parciálního tlaku kyslíku.



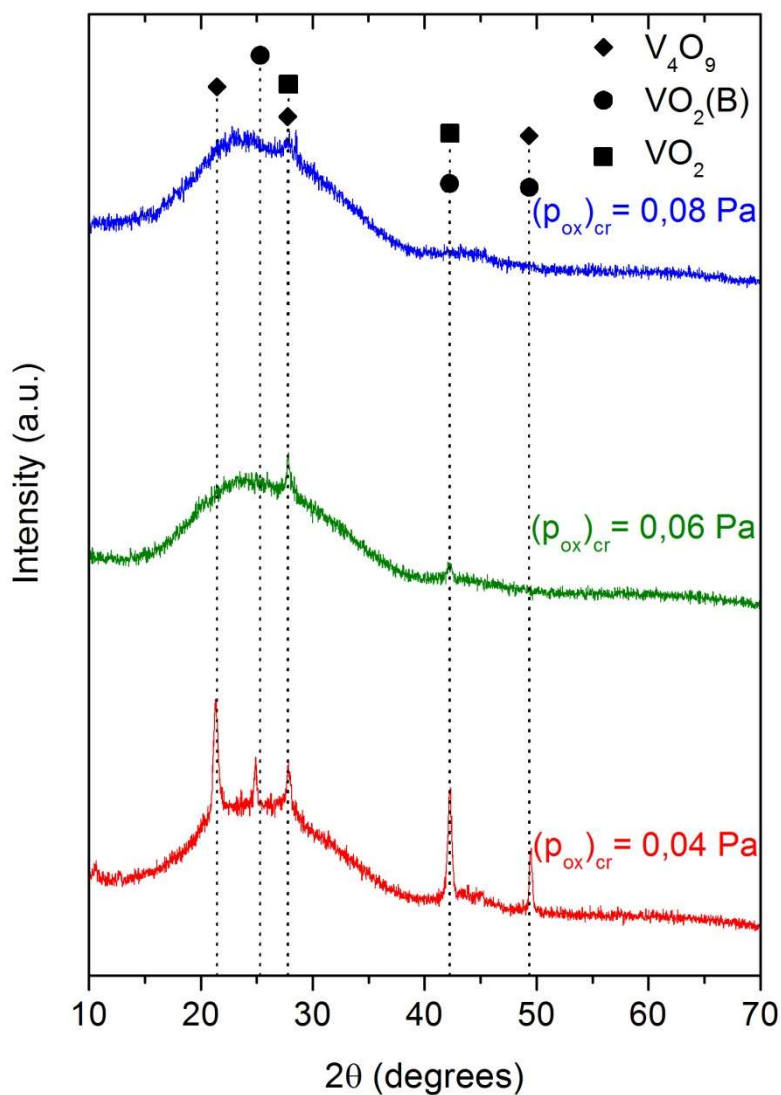
Obr. 32 – Průběh napětí a proudové hustoty ve dvou makropulzech pro otrávený (červená) a neotrávený (modrá) terč.



Obr. 33 – Průběh napětí a proudu ve dvou mikropulzech (vlevo) a průběh parciálního tlaku kyslíku pro kritickou hodnotu $(p_{ox})_{cr} = 0,08 \text{ Pa}$.

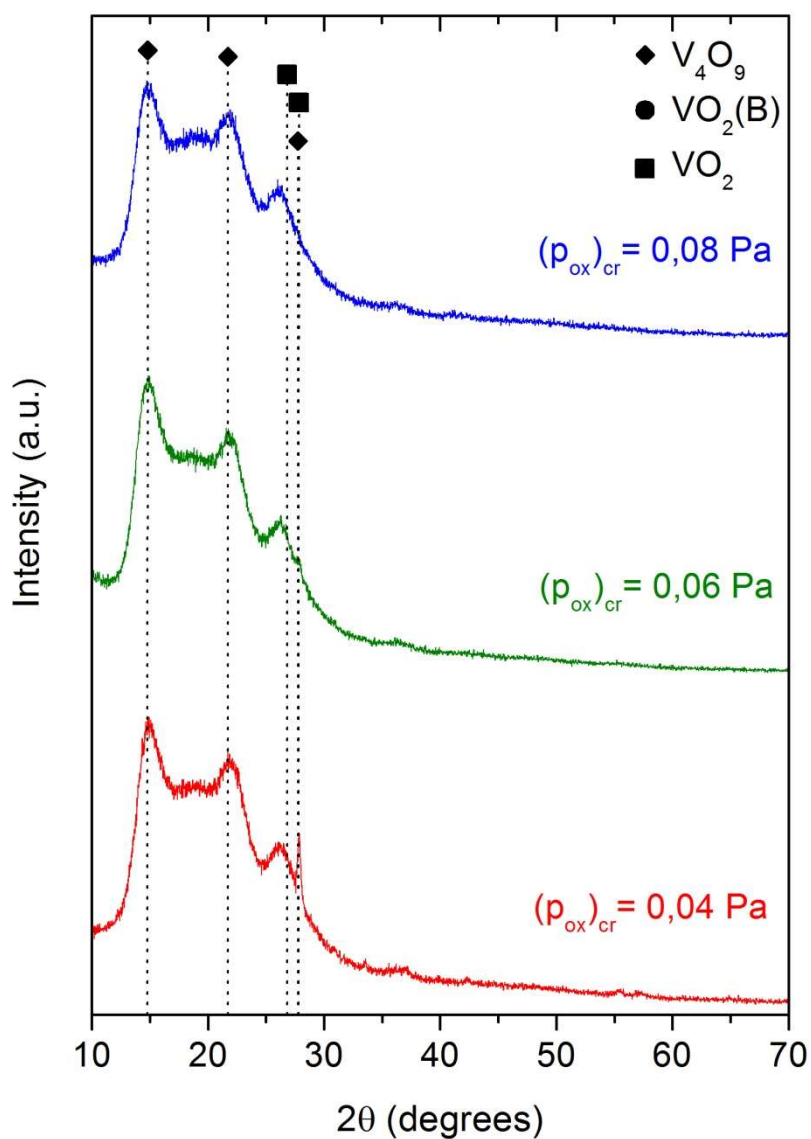
5.2 Fázové složení

Fázové složení bylo určeno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) na přístroji PANalytical X'Pert PRO. Na obr. 34 je difraktogram vrstev na skle. Při $(p_{ox})_{cr} = 0,04$ Pa je patrná přítomnost krystalické fáze VO_2 resp. V_4O_9 , s rostoucím tlakem se intenzita reflexí zmenšuje, až při kritickém tlaku 0,08 Pa píky prakticky mizí a zůstává jen široké maximum, které odpovídá skleněnému substrátu. Tento vývoj je pravděpodobně dán závislostí depoziční rychlosti a tedy i tloušťky vrstev na parciálním tlaku kyslíku. Pro tlak 0,04 Pa je tloušťka vrstvy největší (158 nm), s rostoucím tlakem klesá na 78 nm resp. 61 nm.



Obr. 34 – Difraktogramy vrstev na skle.

U vrstev na Kaptonu (obr. 35) je patrná podobná závislost intenzity reflexí na tloušťce vrstev. Zde je ovšem situace komplikována tím, že prakticky všechny reflexe patřící VO₂ resp. V₄O₉ jsou překryty reflexemi od Kaptonu a patrná je pouze jediná reflexe VO₂ pro úhel přibližně 28°.



Obr. 35 – Difraktogramy vrstev na Kaptonu.

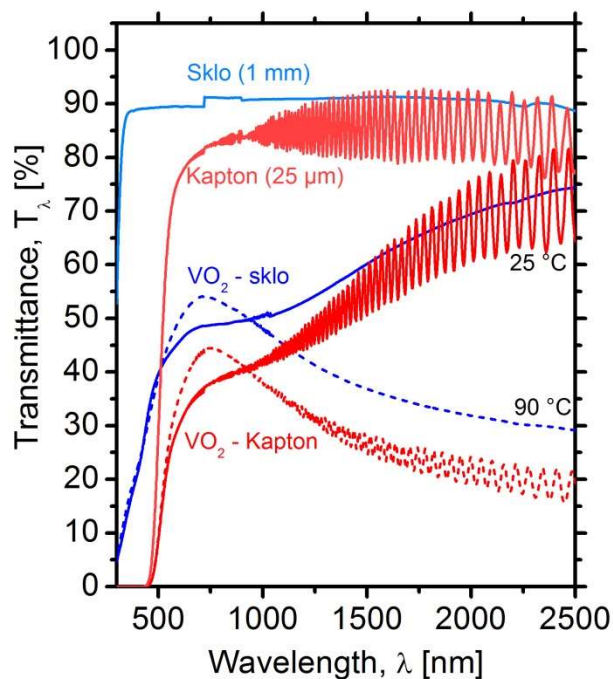
5.3 Optické vlastnosti

Pro všechny tři vrstvy byla měřena závislost transmitance (obr. 37) na vlnové délce v rozsahu 300–2500 nm a hodnota ΔT_{2500} . Pro měření byly použity vzorky na skle i na Kaptonu. Z důvodu tloušťky kaptonového substrátu (25 μm) docházelo při měření k interferenci v oblasti infračerveného záření (viz obr. 37). Proto byla v případě Kaptonu pro každý vzorek zvolena nepatrně jiná hodnota λ (viz obr. 38), aby nedocházelo ke zkreslení hodnoty ΔT_{λ} . Tato vlnová délka pak byla použita pro měření teplotní závislosti transmitance (obr. 38). V tabulce 2 jsou hodnoty transmitance pro vrstvy na skle a na Kaptonu. Největší hodnotu transmitance za pokojové teploty vykazuje vrstva připravená při kritické hodnotě tlaku O_2 0,08 Pa. K největší změně transmitance však dochází u vrstvy připravené při $(p_{ox})_{cr} = 0,06$ Pa, jejíž hodnota T_{2500} byla pouze o $\sim 3\%$ menší. Třetí vrstva vykazuje také velkou změnu transmitance, ovšem její propustnost je celkově relativně nízká. Přímé porovnání absolutních hodnot transmitance nebylo možné z důvodu rozdílných tloušťek vrstev. Z hlediska termochromických vlastností se tedy jeví jako nejlepší vrstva připravená při tlaku 0,06 Pa.

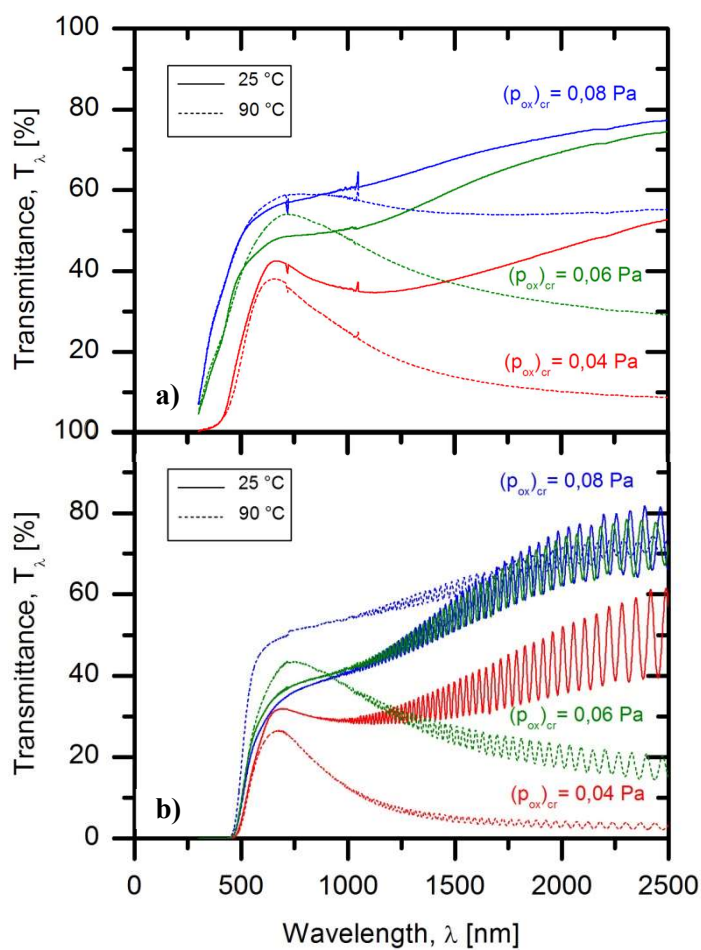
Tab. 2 – Hodnoty transmitance a její změny pro všechny vrstvy.

$(p_{ox})_{cr}$ [Pa]	T_{2500} [%] - sklo		T_{λ} [%] - Kapton		ΔT_{2500} [%] - sklo	ΔT_{λ} [%] - Kapton
	25 °C	90 °C	25 °C	90 °C		
0,04	52,74	8,73	39,97	2,77	44,01	37,2
0,06	74,44	29,13	77,90	16,55	45,31	61,35
0,08	77,29	55,26	80,73	69,10	22,03	11,63

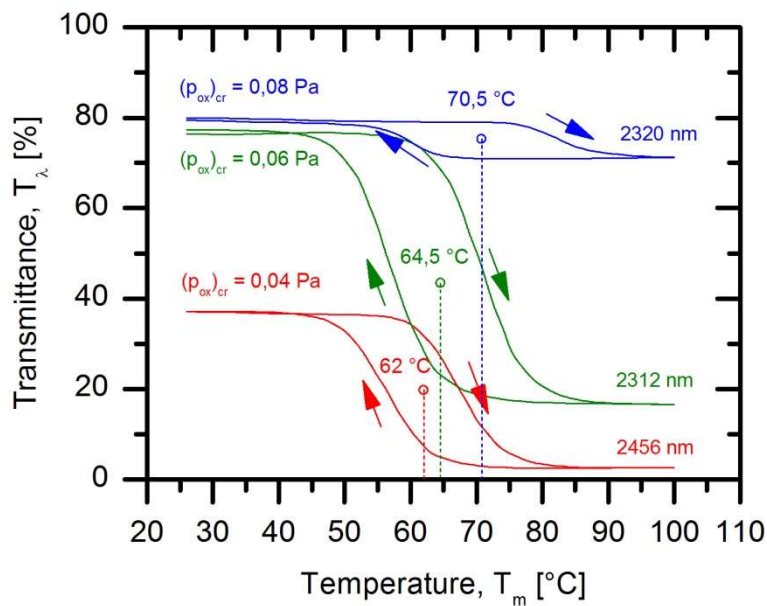
Na obr. 36 je pro úplnost porovnání propustností vrstev se samotnými substráty. Na obr. 38 jsou hysterezní křivky závislosti transmitance vrstev na teplotě pro Kapton. Hodnoty přechodových teplot uvedené v grafu byly určeny první metodou popsanou v kapitole 4.2.3. Tyto teploty jsou srovnatelné s přechodovou teplotou objemového materiálu. Nejnižší teplotu přechodu vykazovala vrstva s největší tloušťkou ($(p_{ox})_{cr} = 0,04$), což je v literatuře [52,53] dáváno do souvislosti s vyšším pnutí a velikostí zrn vrstvy.



Obr. 37 – Porovnání transmittance vrstvy připravené při $(p_{ox})_{cr} = 0,06$ Pa na skle a na Kaptonu a samotných substrátů.



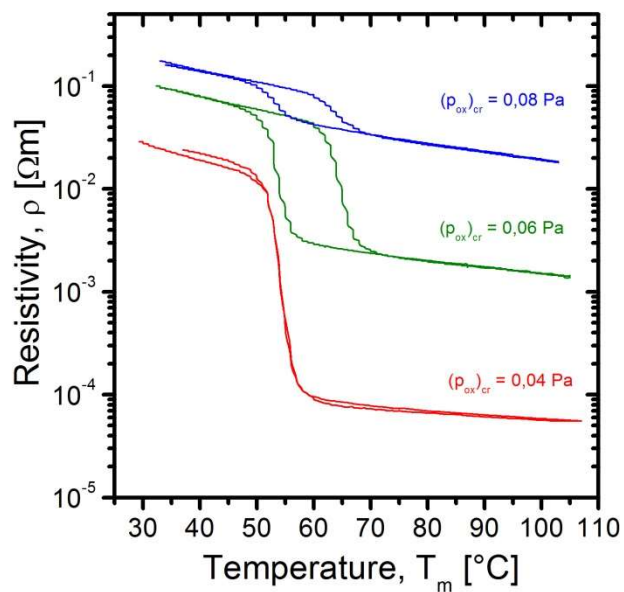
Obr. 36 – Závislost transmittance vrstev VO₂ na vlnové délce dopadajícího záření pro skleněný (a) a kaptonový (b) substrát.



Obr. 38 – Hysterezní křivky závislosti transmittance na teplotě.

5.4 Elektrické vlastnosti

Pomocí čtyřbodové metody byla měřena závislost elektrické rezistivity vrstev na teplotě. Tato měření byla prováděna na vrstvách deponovaných na sklo. Dvě ze závislostí (obr. 39) vykazují podobný hysterezní efekt jako u propustnosti, u třetí křivky



Obr. 39 – Hysterezní křivky závislosti rezistivity na teplotě.

$((p_{ox})_{cr} = 0,04 \text{ Pa})$ se hystereze neobjevuje. Stejně jako v případě propustnosti (obr. 38) nejnižší teplotu přechodu vykazovala nejtlustší vrstva a s klesající tloušťkou tato teplota rostla. Přesné určení přechodových teplot pomocí rezistivity nebylo prováděno. Z obrázku je patrné, že jsou ve srovnání s teplotami určenými pomocí propustnosti nepatrně nižší. Hodnoty rezistivity pro teploty 30 a 90 °C jsou v tabulce 3.

Tab. 3 – Hodnoty rezistivity vrstev pro teploty 30 a 90 °C.

$(p_{ox})_{cr} \text{ [Pa]}$	$\rho \text{ [\Omega m]} - 30^\circ\text{C}$	$\rho \text{ [\Omega m]} - 90^\circ\text{C}$	$\frac{\rho(30)}{\rho(90)} \text{ [-]}$
0,04	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$	511,55
0,06	$9,99 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	67,05
0,08	$1,76 \cdot 10^{-1}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$	9,21

6 Závěr

Diplomová práce se zabývala vytvářením tenkých vrstev termochromického VO₂ pomocí vysokovýkonové pulzní magnetronové depozice v režimu DOMS. V rámci této práce bylo vytvořeno několik sérií vzorků s různými depozičními parametry a z nich byla vybrána série tří vzorků. Jako substrát byl použit křemík, sklo a Kapton. Všechny depozice probíhaly v reaktivním prostředí složeném z argonu a kyslíku. Parciální tlak argonu byl nastaven na 0,5 Pa. Průtok kyslíku byl ovládán zpětnovazebním systémem na základě parciálního tlaku kyslíku. Při překročení kritické hodnoty tlaku byl přítok kyslíku zapnut resp. vypnut. Tato kritická hodnota byla základním parametrem depozic a nabývala hodnot 0,04, 0,06 a 0,08 Pa. Teplota substrátů byla nastavena na ~340 °C. Průměrná výkonová hustota $\langle Sd \rangle$ se pohybovala okolo 21 W/cm² a hustota výkonu v pulzu byla v rozmezí 600–770 W/cm².

Všechny vzorky byly podrobeny analýze optických a elektrických vlastností a fázového složení. Byla měřena transmitance vrstev v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření v rozsahu 300–2500 nm a dále v závislosti na teplotě v rozsahu 25–90 °C pro infračervené záření (2300–2500 nm). Rezistivita vrstev byla měřena čtyřbodovou metodou v závislosti na teplotě v rozsahu přibližně 30–100 °C.

Výsledky uvedené v kapitole 5 ukazují, že se podařilo vytvořit vrstvy VO₂ vykazující termochromické vlastnosti. Zjištěné teploty přechodu polovodič–kov (62 °C, 64,5 °C a 70,5 °C) byly srovnatelné s hodnotou pro objemový materiál (~68 °C). Hodnoty transmitance jsou ovlivněny rozdílnou tloušťkou vrstev, pro přesnější porovnání vlivu hodnoty $(p_{ox})_{cr}$ by bylo třeba připravit sérii vrstev se srovnatelnou tloušťkou. Změna transmitance vrstvy připravené při $(p_{ox})_{cr} = 0,06$ Pa dosahovala hodnot $\Delta T_{\lambda} = 61$ % pro Kapton a $\Delta T_{\lambda} = 45$ % pro sklo.

Dosažené hodnoty ΔT jsou v porovnání s dostupnou literaturou na velmi dobré úrovni. V práci [51] vrstvy deponované na Kapton při stejné teplotě substrátu vykazovaly srovnatelnou hodnotu transmitance, ale menší hodnotu $\Delta T_{\lambda} = 36$ %. Pro její zvýšení na hodnotu 47 % byla použita “seed layer“ TiO₂ což mělo však za následek celkový pokles transmitance.

Výsledky v práci [52] ukazují vliv tloušťky vrstvy na hodnotu transmitance a přechodové teploty. Tlustší vrstvy vykazovaly nižší hodnoty propustnosti a nižší teplotu

přechodu. Tento jev je dáván do souvislosti s menší velikostí zrna a vyšším vnitřním pnutím [55]. Výsledky v této práci vykazují podobný vliv tloušťky vrstev. U nejtlustší vrstva (158 nm) byla dosažena nejnižší teplota přechodu (62 °C).

Z výsledků dosavadního výzkumu je patrné, že termochromické vrstvy VO₂ budou základním materiálem pro výrobu „chytrých oken“. Výše zmíněné nedostatky jako jsou vysoká teplota přechodu a nízká propustnost v oblasti viditelného světla budou s největší pravděpodobností v budoucnu překonány použitím vícevrstvých povlaků s aktivní vrstvou VO₂ a jejím dopováním vhodným prvkem (W, Mg).

7 Seznam použité literatury

- [1] GRANQVIST, C. G., NIKLASSON, G. A. *Buildings*. 2017, 7, 3.
- [2] BP Statistical Review of World Energy. 2016
- [3] GILLASPIE, D. T., TENENT, R. C., DILLON, A. C. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, 20, 9585–9592.
- [4] GRANQVIST, C. G. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. 1995.
- [5] SAELI, M., PICCIRILLO, C., WARWICK, M. E. A., BINIONS, R. *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*. 2013, 1, 736–746.
- [6] KAMALISARVESTANI, M., SAIDUR, R., MEKHILEF, S., JAVADI, F. S. *Renewable and sustainable Energy Reviews*. 2013, 26, 353–364.
- [7] GUZMAN, G., *Vanadium dioxide as infrared active coating*. 2000. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/august00/thermo/guzman.htm>
- [8] WANG, S., et al. *Progress in Materials Science*. 2016, 81, 1–54.
- [9] EYERT, V. *Annalen der Physik*. 2002, 11, 650–702
- [10] POUGET, J. P., et al. *Physical Review Letters*. 1975, 35, 873–875.
- [11] POUGET, J., LAUNOIS, H., RICE, T., DERNIER, P., GOSSARD, A., VILLENEUVE, G., HAGENMULLER, P. *Physical Review B*. 1974, 10, 1801–1815.
- [12] GOODENOUGH, J. B. *Journal of Solid State Chemistry*. 1971, 3(4), 490.
- [13] KUKLA, R. *Surface and Coatings Technology*. 1997, 93, 1–6.
- [14] JI, Y., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G., BOMAN, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016, 144, 713–716.
- [15] MORIN, F. J. *Physical Review Letters*. 1959, 3.
- [16] TAN, X., et al. *Scientific Reports*. 2012, 2, 466.
- [17] CHO, J.-H., et al. *Ceramics International*. 2012, 38, 589–593.

- [18] SOBHAN, M. A., KIVAISI, R. T., STJERNA, B., GRANQVIST, C. G., *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996, 44, 451–455.
- [19] MYLUKA, N. R., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G. *Applied Physics Letters*. 2009, 95, 171909–171909-3.
- [20] BURKHARDT, W., et al. *Thin Solid Films*. 2002, 402, 226–231.
- [21] LI, S.-Y., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G. *Thin Solid Films*. 2012, 520, 3823–3828.
- [22] XU, G., JIN, P. TAZAWA, M., YOSHIMURA, K. *Applied Surface Science*. 2005, 244, 449–452.
- [23] WANG, N., et al. *Langmuir*. 2016, 32, 759–764.
- [24] YU, J.-H., NAM, S.-H., LEE, J. W., BOO, J.-H. *Materials*. 2016, 9, 556.
- [25] OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films*. 1992.
- [26] ČERSTVÝ, R. *Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev I*. Přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň.
- [27] ŠTĚPÁNEK, I., BLÁHOVÁ, O., KOLEGA, M. *Tenké vrstvy – vytváření, vlastnosti*. 1994.
- [28] KELLY, P. J., ARNELL, R. D. *Vacuum*. 2000, 56, 159–172.
- [29] RUSŇÁK, K., *Aplikovaná fyzika*. Přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň.
- [30] ČAPEK, J., *Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev I*. Přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň.
- [31] SELLERS, J. C. *Surface and Coatings Technology*. 1997, 94–95, 184–188.
- [32] ANDERS, A., *Thin Solid Films*. 2006, 502, 22–28.
- [33] PELLEYMOUNTER, D. R., CHRISTIE, D. J., FRIES, B. D. Pulsed DC Power for Magnetron Sputtering: Strategies for Maximizing Quality and Flexibility. *Society of Vacuum Coaters Annual Technical Conference*. 2015.

- [34] TICHÝ, M. *Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.* 2016
- [35] KELLY, P. J., et al. *Surface Engineering.* 2004, 20, 157–162.
- [36] SARAKINOS, K., ALAMI, J., KONSTANTINIDIS, S. *Surface and Coatings Technology.* 2010, 204, 1661–1684.
- [37] KOUZNETSOV, V., MACÁK, K., SCHNEIDER, J. M., HELMERSSON, U., PETROV, I. *Surface and Coatings Technology.* 1999, 122, 290–293.
- [38] ANDERS, A. *Surface and Coatings Technology.* 2011, 205, 1–9.
- [39] GUDMUNDSSON, J. T., ALAMI, J., HELMERSSON, U. *Surface and Coatings Technology.* 2002, 161, 249–256.
- [40] HOSOKAWA, N., TSUKADA, T., MISUMI, T. *Journal of Vacuum Science and Technology.* 1977, 14, 143.
- [41] SARAKINOS, K., et al. *Surface and Coatings Technology.* 2010, 204, 1661.
- [42] EHIASARIAN, A. P., et al. *Journal of Applied Physics.* 2007, 101, 054301.
- [43] WALLIN, E., SELINDER, T. I., ELFWING, M., HELMERSSON, *Europhysics Letters.* 2008, 82, 36002.
- [44] WALLIN, E., HELMERSSON, U. *Thin Solid Films.* 2008, 516, 6398.
- [45] KONSTANTINIDIS, S., DAUCHOT, J. P., HECQ, M., *Thin Solid Films.* 2006, 515, 1182.
- [46] LIN, J., SPROUL, W. D., *Surface and Coatings Technology.* 2015, 276, 70–76.
- [47] FERREIRA, F., et al. *Surface and Coatings Technology.* 2017, 314, 97–104.
- [48] BOHLMARK, J., et al. *IEEE Transactions on Plasma Science.* 2005, 33, 346–347.
- [49] OLIVEIRA, J. C., FERNANDES, F., FERREIRA, F., CAVALEIRO, A. *Surface and Coatings Technology.* 2015, 264, 140–149.
- [50] FERREIRA, F., SOUSA, C., CAVALEIRO, A., ANDERS, A., OLIVEIRA, J. *Surface and Coatings Technology.* 2017, 314, 97–104.

- [51] LOQUAI, S., et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016, 155, 60–69.
- [52] FORTIER, J.-P., et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, 125, 291–296.
- [53] AIJAZ, A., et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016, 149, 137–144.
- [54] LIN, T., et al. *Surface and Coatings Technology*. 2016, 305, 110–115.
- [55] MILLER, M. J., WANG, J. *Journal of Applied Physics*. 2015, 117, 034307.
- [56] LOQUAI, S., et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017, 160, 217–224.
- [57] HOUŠKA, J., KOLENATÝ, D., REZEK, J., VLČEK, J., *Applied Surface Science*. 2016, 421, 529–534.
- [58] KUBART, T., ČADA, M., LUNDIN, D., HUBIČKA, Z. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 238, 152–157.
- [59] BELOSLUDTSEV, A. *Disertační práce*. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd. 2017.
- [60] KUBÁSEK, T. *Bakalářská práce*. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd. 2015.